

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTER RIBEIRO DA LUZ SANTOS**

**DEGRADAÇÃO DE DIURON POR PROCESSOS OXIDATIVOS**  
**AVANÇADOS: O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV-C E UV-C**

**JOÃO PESSOA – PB**

**2024**

**ESTER RIBEIRO DA LUZ SANTOS**

**DEGRADAÇÃO DE DIURON POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: O<sub>3</sub>,  
O<sub>3</sub>/UV-C E UV-C**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Coordenação de Engenharia Química do Centro de  
Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento aos requisitos para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vivian Stumpf Madeira.

**JOÃO PESSOA – PB**

**2024**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

S237d Santos, Ester Ribeiro da Luz.  
DEGRADAÇÃO DE DIURON POR PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS: O3, O3/UV-C E UV-C / Ester Ribeiro da Luz  
Santos. - João Pessoa, 2024.  
72 f. : il.

Orientação: Vivian Stumpf Madeira Madeira.  
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Ozonização, Fotólise direta, Cinética. I.  
Madeira, Vivian Stumpf Madeira. II. Título.

UFPB/CT/BSCT

CDU 60.01(043.2)


**ESTER RIBEIRO DA LUZ SANTOS**

**DEGRADAÇÃO DE DIURON POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: O<sub>3</sub>,  
O<sub>3</sub>/UV-C E UV-C**

Trabalho Final de Curso ou Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.


Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vivian Stumpf Madeira.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **VIVIAN STUMPF MADEIRA**  
Data: 05/11/2024 08:38:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vivian Stumpf Madeira

**Orientador**  
Documento assinado digitalmente  
 **LEOPOLDO OSWALDO ALCAZAR ROJAS**  
Data: 05/11/2024 09:41:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup> Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

**Examinador interno**  
Documento assinado digitalmente  
 **GRACIELLE FERREIRA DE SOUZA**  
Data: 05/11/2024 18:53:02-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Ma. Gracielle Ferreira de Souza

Examinadora externa

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
que sob muito sol, fizeram-me chegar até  
aqui, na sombra.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao homem que me deu a capacidade de escrever e sonhar, um Galileu que sofreu por uma dívida que não era sua, para limpar meu nome. Sem Ele, não haveria eu. Jesus, a quem devo minha vida e que em imensa bondade me permite chegar nos lugares os quais nunca imaginei pisar.

À minha querida mãe, melhor amiga e companheira de sempre Silvana Santos, não me esquecerei das moedas contadas colocadas ao lado da cama para minha semana que se iniciaria, o início de um curso de forma integral não é fácil, seu orgulho ao me ver tentando foi o meu combustível. Ao meu pai Everaldo Santos, por todo consolo, motivação, escape e disponibilidade nos momentos que precisei. Minha imensa gratidão sempre à minha família, meus pais e meus irmãos Everlly e Eliseu, pelo aconchego após dias longe de casa, sempre me cercando de todo apoio, amor e distrações em dias difíceis, vocês são minha base.

Ao meu tio Eronaldo e tia Marcilene, também minhas primas Isabela e Eduarda, que me acolheram em sua casa com tanto carinho e cuidado nos primeiros períodos, momento em que tanto precisei.

Ao meu noivo e hoje esposo, Emerson Santos, por ter segurado minha mão do início ao fim dessa trajetória. Por toda força, consolo e suporte emocional, mesmo me apoiando se eu viesse a desistir de tudo, você me motivou a continuar.

A meus colegas de turma Janailda, Laís, Úrsula e em especial meus amigos Juliana e Felipe com quem dividi os dias, os trabalhos, alegrias e frustrações por tanto tempo, certamente essa trajetória não seria a mesma sem vocês.

À minha orientadora de pesquisa Gracielle Souza por todo apoio e força por vezes que dividimos não só a bancada, mas as lutas diárias.

À minha orientadora professora Dr<sup>a</sup>. Vivian Stumpf Madeira, por cada ensinamento valioso compartilhado, os quais levo comigo. Pela compreensão, paciência e confiança em mim depositada.

## RESUMO

O herbicida Diuron, amplamente empregado para o controle de ervas daninhas na agricultura, destaca-se entre os contaminantes emergentes devido à sua persistência ambiental e potencial toxicidade. Frequentemente encontrado em corpos d'água, este herbicida representa um risco considerável à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos, agravado pela sua resistência a processos de degradação convencionais. Este trabalho investigou alternativas para a degradação do Diuron utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente os métodos de ozonização ( $O_3$ ), ozonização com radiação UV-C ( $O_3/UV-C$ ) e radiação UV-C isolada (UV-C). A metodologia incluiu ensaios em um fotorreator, onde variáveis como pH, concentração inicial de Diuron e tempo de reação foram controladas para avaliar a eficiência de cada processo, como foi avaliado a cinética de reação. Os resultados indicaram que o sistema  $O_3/UV-C$  foi particularmente eficaz em pH 9, com uma concentração inicial do contaminante de 5 mg/L atingindo valores de 96% de degradação e apresentando uma cinética de degradação de primeira ordem em sua maioria com uma taxa de 0,039 em sua melhor situação. Este estudo ressalta o potencial do sistema  $O_3/UV-C$  para o tratamento de águas contaminadas por herbicidas e sugere a necessidade de pesquisas adicionais para avaliar os subprodutos e a viabilidade do processo em larga escala.

**Palavras-chave:** Ozonização, Fotólise direta, Cinética.

## ABSTRACT

The herbicide Diuron, widely used for weed control in agriculture, stands out among emerging contaminants due to its environmental persistence and potential toxicity. Frequently detected in water bodies, this herbicide poses a considerable risk to human health and aquatic ecosystems, exacerbated by its resistance to conventional degradation processes. This study investigated alternatives for Diuron degradation using Advanced Oxidative Processes (AOPs), focusing on ozonation ( $O_3$ ), ozonation with UV-C radiation ( $O_3/UV-C$ ), and isolated UV-C radiation (UV-C). The methodology included tests in a photoreactor, where variables such as pH, initial Diuron concentration, and reaction time were controlled to assess the efficiency of each process, including the evaluation of reaction kinetics. Results indicated that the  $O_3/UV-C$  system was particularly effective at pH 9, with an initial contaminant concentration of 5 mg/L achieving 96% degradation and predominantly exhibiting first-order degradation kinetics, with a rate constant of 0.039 in optimal conditions. This study highlights the potential of the  $O_3/UV-C$  system for treating herbicide-contaminated waters and underscores the need for further research to evaluate by-products and the feasibility of scaling up the process.

**Keywords:** Ozonation, Direct Photolysis, Kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- PORCENTAGEM TOTAL (%) DOS DEZ HERBICIDAS MAIS COMERCIALIZADOS NO BRASIL. .....	18
FIGURA 2. ESTRUTURA MOLECULAR DO DIURON. ....	19
FIGURA 3. GRAU DE DISSOCIAÇÃO DO DIURON EM FUNÇÃO DO pH.....	20
FIGURA 4. ESQUEMA GERAL DE DEGRADAÇÃO DO DIURON E SUBPRODUTOS FORMADOS (1) 3,4- DICLOROFENILUREIA, (2) N-(3,4-DICLOROFENIL) N-METILUREIA, (3) 3,4-DICLOROANILINA. .....	21
FIGURA 5. ROTA DE DEGRADAÇÃO DO DIURON EM MEIO AQUOSO. ....	22
FIGURA 6. FORMAS CANÔNICAS DO HÍBRIDO DE RESSONÂNCIA REPRESENTATIVO DA MOLÉCULA DE OZÔNIO.....	27
FIGURA 7. MECANISMO (A) UM EXEMPLO DE ATAQUE ELETROLÍTICO DIRETO; (B) INDICA UMA REAÇÃO DE TIPO RADICALAR.....	28
FIGURA 8. MECANISMO DE REAÇÃO INDIRETA. ....	28
FIGURA 9. TEORIA DO DUPLO FILME PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA, DO SEIO DA FASE GASOSA, PARA O SEIO DA FASE LÍQUIDA (A É O COMPONENTE PRESENTE NA MISTURA GASOSA E QUE SERÁ ABSORVIDO NA FASE LÍQUIDA). ....	31
FIGURA 10. CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO ( $p_{AI}=HACA_I$ ).....	32
FIGURA 11. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DO OZÔNIO NA TAXA DE TRANSFERÊNCIA GÁS- LÍQUIDO.....	34
FIGURA 12. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO ABSORVIDO. ....	34
FIGURA 13. ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DO DIURON EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES.....	39
FIGURA 14. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO DIURON. ....	40
FIGURA 15. ANÁLISE ESPECTRAL DE SOBREPOSIÇÃO DO OZÔNIO SOBRE O DIURON.....	41
FIGURA 16. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE INTERFERÊNCIA.....	43
FIGURA 17. ESQUEMA DO SISTEMA DE REAÇÃO MONTADO NESTE TRABALHO. ....	48
FIGURA 18. CURVAS DE ABSORÇÃO DO OZÔNIO EM ÁGUA PARA DIFERENTES VALORES DE CONCENTRAÇÃO INICIAL. ....	49
FIGURA 19. ABSORÇÃO DO OZÔNIO COM 70 $\mu\text{g/mL}$ EM ÁGUA DESTILADA. ....	50
FIGURA 20. CINÉTICA DE ABSORÇÃO DO $\text{O}_3$ EM ÁGUA DESTILADA. ....	51
FIGURA 21. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO DIURON PARA DIFERENTES VALORES DE pH. ....	52
FIGURA 22. CURVA DE DEGRADAÇÃO POR FOTÓLISE DO DIURON E DO OZÔNIO EM pH 7. ....	53

FIGURA 23. AMOSTRAS FINAIS DO ENSAIO DE DEGRADAÇÃO NO PH 7 PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE DIURON EM A) 3 MG/L; B) 7 MG/L E C) 5MG/L. ....	54
FIGURA 24. CURVA DE DEGRADAÇÃO DO DIURON POR GERAÇÃO DOS RADICAIS HIDROXILA EM PH 9 (FOTÓLISE, OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA).....	55
FIGURA 25. AMOSTRAS FINAIS DO ENSAIO DE DEGRADAÇÃO NO PH 9 PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE DIURON EM A) 2,17 MG/L; B) 7,83 MG/L E C) 5MG/L. ....	56
FIGURA 26. CURVA DE DEGRADAÇÃO DO DIURON POR GERAÇÃO DOS RADICAIS HIDROXILA EM PH 11 (FOTÓLISE, OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA).....	56
FIGURA 27. AMOSTRAS FINAIS DO ENSAIO DE DEGRADAÇÃO NO PH 11 PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE DIURON EM A) 3 MG/L; B) 7 MG/L E C) 5MG/L. ....	57
FIGURA 28. PERFIL CINÉTICO DE 1ª ORDEM PARA REAÇÕES COM CONCENTRAÇÃO INICIAL DE DIURON 3 MG/L A) EM PH 7(FOTÓLISE DO DIURON); B) EM PH 9 (FOTÓLISE DO O <sub>3</sub> GERANDO RADICAIS HIDROXILA); C) EM PH 11 (REAÇÃO DO O <sub>3</sub> EM MEIO ALCALINO GERANDO RADICAIS).....	58
FIGURA 29. COMPARATIVO DA CONSTANTE CINÉTICA APARENTE DE 1ª ORDEM PARA O HERBICIDA. ....	59
FIGURA 30. PERFIL CINÉTICO DE 1ª ORDEM DO DIURON VIA A) O <sub>3</sub> ; B) UV-C; C) O <sub>3</sub> /UVC .....	63

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PROPRIEDADE QUÍMICA DO HERBICIDA.....	19
TABELA 2. SOLUBILIDADE DO OZÔNIO EM ÁGUA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NO GÁS DE ALIMENTAÇÃO. ....	32
TABELA 3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS. ....	45
TABELA 4. ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DAS REAÇÕES NO PROCESSO GLOBAL DE FOTODEGRADAÇÃO DE DIURON.....	61
TABELA 5. RESUMO DAS CONSTANTES CINÉTICAS E SUAS CONTRIBUIÇÕES NO PROCESSO GLOBAL. ....	62

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1. FAVORECIMENTO DA CONVERSÃO ATRAVÉS DO AUMENTO DO PH PARA DIFERENTES ESTUDOS.....	30
QUADRO 2. CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSO PELO NÚMERO DE HATTA. ....	36

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE.....	16
3.1.1	<i>Diuron [3-(3,4-Diclorofenil) -1,1-dimetilureia]</i> .....	17
3.1.1.1	<i>A química e especiação do Diuron</i> .....	19
3.1.2	<i>Rota de degradação</i> .....	21
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	23
3.2.1	<i>Radiação ultravioleta-C (UV-C)</i> .....	24
3.2.2	<i>Ozonização</i> .....	26
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>37</b>
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS E REAGENTES .....	37
4.2	EQUIPAMENTOS.....	37
4.3	ESTUDO DA ABSORÇÃO DO OZÔNIO .....	38
4.3.1	<i>Preparo e análise da solução de água ozonizada</i> .....	38
4.4	DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA UV -VIS E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO DIURON.....	39
4.5	INTERFERÊNCIA DO OZÔNIO NA ANÁLISE DO HERBICIDA .....	40
4.5.1	<i>Verificação do ozônio residual</i> .....	41
4.6	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO .....	43
4.6.1	<i>Avaliação da cinética das velocidades de reação na degradação do diuron</i> .....	46
4.6.2	<i>Descrição do esquema reacional</i> .....	46
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
5.1	ANÁLISE CINÉTICA DA ABSORÇÃO E SATURAÇÃO DO OZÔNIO EM ÁGUA	48
5.2	RESULTADOS DE DEGRADAÇÃO.....	52
5.2.1	<i>A influência do pH nas reações</i> .....	52
5.2.2	<i>Ensaio de degradação</i> .....	53

<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a qualidade dos recursos hídricos tem despertado interesse na identificação e no tratamento de contaminantes emergentes, que representam uma ameaça significativa para a saúde humana e para os ecossistemas aquáticos. Os contaminantes emergentes são definidos como substâncias químicas, produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, produtos industriais e seus metabólitos que, embora não regulamentados ou monitorados de forma adequada, apresentam potenciais impactos adversos na saúde e no meio ambiente (Fent *et al.*, 2019).

Os agrotóxicos ganham destaque entre os contaminantes emergentes devido à sua ampla utilização na agricultura. A presença desses compostos em mananciais superficiais ou subterrâneos, usados para o abastecimento humano, representa um significativo desafio para os sistemas de tratamento de água, uma vez que muitos deles são persistentes e podem estar presente nas águas mesmo que em baixas concentrações. Segundo dados recentes do IBAMA, os herbicidas formam a classe de produtos químicos formulados mais comercializada no Brasil, com uma significativa fração dos pesticidas vendidos (IBAMA, 2021). De acordo com o IBAMA (2022a), os herbicidas são, de forma dominante, a classe de produtos formulados mais comercializada dentro do nosso país, com 407.462,73 toneladas de ingredientes ativos vendida, representando 56,63% de todos os pesticidas.

Entre esses contaminantes, o Diuron, um herbicida amplamente utilizado na agricultura para o controle de ervas daninhas, tem recebido atenção especial devido à sua detecção frequente em corpos d'água e à sua potencial toxicidade (Souza *et al.*, 2019). É um dos herbicidas de maior utilização na cultura da cana-de-açúcar (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2022), e ao ser degradado pode levar à formação de 3,4-dicloroanilina, um composto altamente tóxico (PAREJA; PALLADINO, 2023).

Diante desses problemas, pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de encontrar alternativas para a degradação de agrotóxicos em meio aquoso. Os Processos Avançados de Oxidação (POAs), como destacado por Lee e colaboradores (2022), têm sido amplamente utilizados como um método eficiente para decompor compostos orgânicos não biodegradáveis, ou pouco biodegradáveis, e tóxicos presentes em águas residuais. O

radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) é o segundo agente oxidante mais forte depois do flúor e pode degradar poluentes orgânicos na água de forma indiscriminada e eficiente.

A Ozonização e a Fotólise direta têm se destacado como métodos eficazes de degradação de herbicidas e outros contaminantes orgânicos, oferecendo potencial para reduzir os riscos associados à exposição a essas substâncias (Rodrigues *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2021).

Dessa maneira, este trabalho tem como objetivo investigar a degradação do Diuron por meio dos métodos de ozonização ( $\text{O}_3$ ), ozonização com radiação UV-C ( $\text{O}_3/\text{UV-C}$ ) e radiação UV-C isolada (UV-C). Essas tecnologias avançadas são fundamentais para o desenvolvimento de estratégias de tratamento de efluentes mais eficazes e sustentáveis, contribuindo para a preservação dos recursos hídricos e da saúde pública.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação do herbicida 3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilureia (Diuron) por Processos Oxidativos Avançados (POAs) em um fotorreator, com ênfase na eficiência dos processos e na cinética da reação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar e comparar a eficiência de degradação do herbicida Diuron mediante os Processos Oxidativos Avançados ( $O_3$ ;  $O_3/UV-C$ ;  $UV-C$ );
- b) Avaliar o efeito do pH e da concentração inicial de Diuron na cinética de degradação;
- c) Avaliar a contribuição de cada reação química (Fotólise, Ozonização e Ozonização Catalítica) na cinética global do processo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Os contaminantes de preocupação emergente (CPEs) compreendem uma ampla classe de substâncias de origem tanto antropogênica como natural, compostas na maior parte por compostos farmacêuticos ativos (ex.: antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, dentre outros), produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, drogas ilícitas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, produtos industriais (ex.: retardantes de chama e plastificantes) e microplásticos (Farto *et. al.*, 2021).

Os CPEs estão relacionados a contaminantes não legislados, ou seja, que não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina, mas que podem ser candidatos a regulamentação futura dependendo da pesquisa sobre os efeitos potenciais para a saúde e os resultados do monitoramento da sua ocorrência (Montagner *et al.*, 2017). Apesar dos riscos associados a esses contaminantes, muitos deles não são regulamentados ou monitorados de forma adequada pelas agências reguladoras.

No Brasil, o Ministério da Saúde, é o órgão responsável por estabelecer os padrões de qualidade de água para o consumo humano, e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define os critérios para a classificação das águas superficiais e subterrâneas sendo classificada conforme o seu uso preponderante. No entanto, muitos dos contaminantes emergentes não estão incluídos nessas regulamentações, o que levanta preocupações sobre a proteção da saúde pública e do meio ambiente (Santos *et al.*, 2020).

Farto *et al.* (2021) avaliaram a presença de 34 compostos em nove estados (Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Goiás, Rio Grande do Sul, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Amazonas) e dentre os 34 compostos estudados nesta matriz, 7 estão na classe dos agrotóxicos. No estudo realizado por Sanchís *et al.* (2012), viu-se que os contaminantes de preocupação emergente, incluindo produtos farmacêuticos, produtos de cuidado pessoal, compostos industriais, hormônios e pesticidas, como o Diuron, têm sido cada vez mais detectados em diversos ambientes, levantando preocupações sobre seus efeitos adversos. Os CPEs podem causar distúrbios endócrinos, como a feminização de peixes machos, devido à sua atividade estrogênica ou androgênica.

Esses efeitos afetam a reprodução e o desenvolvimento dos organismos aquáticos, levando a alterações nas populações (Kidd *et al.*, 2018). Embora os estudos sobre os impactos diretos dos contaminantes na saúde humana estejam ainda em desenvolvimento, a preocupação cresce em relação à exposição crônica a misturas de baixas doses desses contaminantes, que podem estar associadas a uma variedade de efeitos adversos, incluindo problemas reprodutivos, câncer, distúrbios endócrinos e neurológicos (Rosenfeld, 2017). Segundo Johnson *et al.* (2020), exposição a esses contaminantes pode resultar em toxicidade aguda e crônica para uma variedade de organismos, afetando a mortalidade, crescimento, reprodução e desenvolvimento de espécies aquáticas e terrestres.

Os CPEs podem afetar a saúde humana através de exposição direta ou indireta, com potenciais efeitos, incluindo distúrbios hormonais, neurotóxicos, e carcinogênicos, o que requer atenção para a avaliação de riscos e o desenvolvimento de estratégias de gestão (Gunnarsson *et al.*, 2019).

### 3.1.1 Diuron [3-(3,4-Diclorofenil) -1,1-dimetilureia]

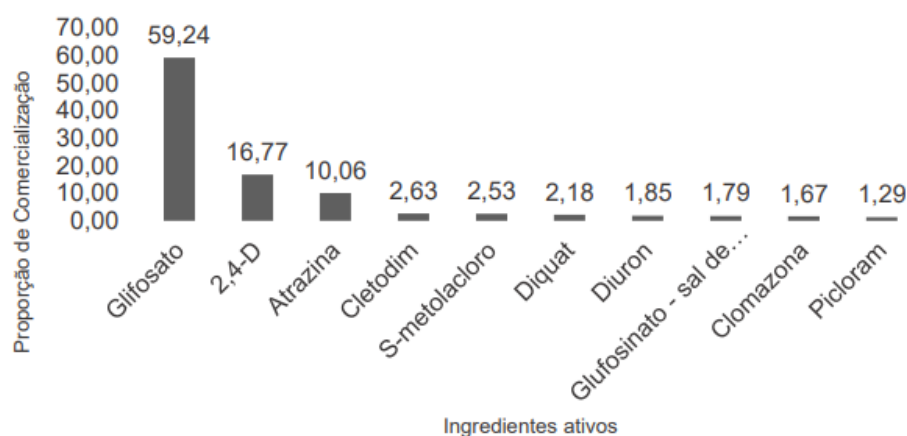
O Diuron é um herbicida amplamente utilizado em atividades agrícolas para controlar o crescimento de ervas daninhas em diferentes culturas. Devido à sua aplicação extensiva, é frequentemente detectado como um contaminante comum nos recursos hídricos, tanto no Brasil quanto em outras partes do mundo (Santos, A. R., *et al.*, 2020). Esta substância química, devido à sua persistência e ao seu potencial de lixiviação, pode infiltrar-se nos solos e alcançar os corpos d'água, onde pode permanecer por longos períodos e representar riscos para os ecossistemas aquáticos e para a saúde humana. Diuron (3-(3,4-diclorofenil) -1,1-dimetilureia) é um herbicida fenilureia quimicamente estável, persistente no meio ambiente, cancerígeno e c (Xuan; Yan; Sun, 2022).

A presença deste contaminante em fontes de água doce representa um desafio para os sistemas de tratamento convencionais, devido a sua resistência à degradação biológica e à necessidade de tecnologias avançadas para sua remoção eficaz. O Diuron é pouco solúvel em água, por isso é encontrado em baixas concentrações em águas contaminadas, no entanto, é marcadamente tóxico mesmo sob tais condições. Essas baixas concentrações

do herbicida na água contaminada sugerem que a transferência de massa limita qualquer processo de tratamento (Bumroongsakulsawat; Khongthon; Pavarajarn, 2020).

No contexto brasileiro, estudos realizados em diversas regiões do Brasil têm identificado o Diuron como um dos herbicidas mais detectados em águas superficiais e subterrâneas (Santos *et al.*, 2020). Essa presença generalizada nos recursos hídricos está intimamente relacionada ao seu amplo uso na agricultura brasileira, especialmente em culturas como cana-de-açúcar, soja e milho. Um levantamento realizado pelo IBAMA em 2022, mostra que o Diuron ocupa a sétima posição entre os dez herbicidas mais comercializados no Brasil como indicado na figura 1.

Figura 1- Porcentagem total (%) dos dez herbicidas mais comercializados no Brasil.



Fonte: IBAMA, 2022a.

Em escala global, o Diuron também é reconhecido como um contaminante comum nos recursos hídricos. Estudos em diferentes países, como Estados Unidos, Europa, Austrália e China, têm relatado a presença significativa do herbicida em águas superficiais e subterrâneas, muitas vezes em concentrações que excedem os limites regulatórios estabelecidos para proteger a qualidade da água e a saúde humana (Kolpin *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2018).

Portanto, a presença generalizada deste contaminante nos recursos hídricos brasileiros e em outras partes do mundo destaca a importância de monitorar e gerenciar adequadamente o uso desse herbicida, bem como desenvolver estratégias eficazes para

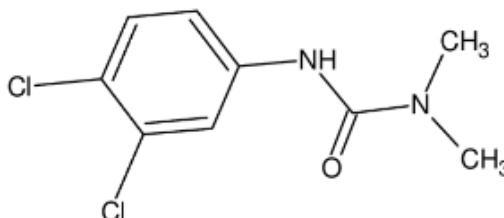
mitigar seus impactos ambientais e proteger a qualidade da água para as gerações presentes e futuras.

Além disso, a escolha do Diuron como contaminante a ser estudado e degradado neste trabalho também se baseia na disponibilidade de tecnologias de tratamento avançadas, como a ozonização e a fotólise direta, que têm demonstrado eficácia na degradação deste herbicida (Dantas *et al.*, 2016). A compreensão dos processos de degradação do Diuron por meio dessas tecnologias pode fornecer insights importantes para o desenvolvimento de estratégias de tratamento de água mais eficazes e sustentáveis.

### 3.1.1.1. A química e especiação do Diuron

O **Diuron** (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia), é uma uréia em que ambos os hidrogênios ligados a um nitrogênio são substituídos por grupos metil (-CH<sub>3</sub>), e um dos hidrogênios ligados ao outro nitrogênio é substituído por um grupo 3,4-diclorofenil. A estrutura química é mostrada na figura 2. Fórmula, peso molecular, solubilidade em água, e pKa (negativo do logaritmo da constante de acidez), são mostrados na tabela 1.

Figura 2. Estrutura molecular do Diuron.



Fonte: Amarante *et al.*, 2005.

Tabela 1. Propriedade química do herbicida.

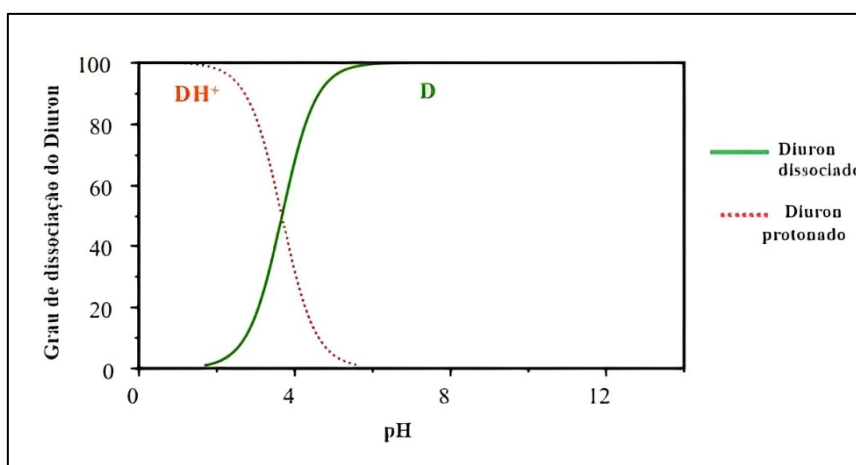
Propriedades	Diuron
Nome Científico	3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilurea
Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Massa molar (g/mol)	233,1
Solubilidade em Água (mg/L)	42
pKa	3,7

Fonte: Adaptado de INCA, 2023; Portaria GM/MS nº 888/2021.

O mecanismo de reação de um herbicida como o Diuron com ozônio pode ser significativamente influenciado pelo estado de ionização desse composto, o que é diretamente afetado pelo pH do meio aquoso, sua especiação química em diferentes valores de pH desempenha um papel crucial na sua reatividade.

A figura 3 ilustra a curva de especiação do Diuron em função do pH, mostrando que em pHs acima de 6, a forma predominante é a dissociada. Isso significa que, em valores pH como 7, 9 e 11 utilizados neste trabalho, o Diuron estará majoritariamente na forma ionizada, como ânion.

Figura 3. Grau de dissociação do Diuron em função do pH.



Fonte: Adaptado de M.V. López-Ramón *et al.*, 2019.

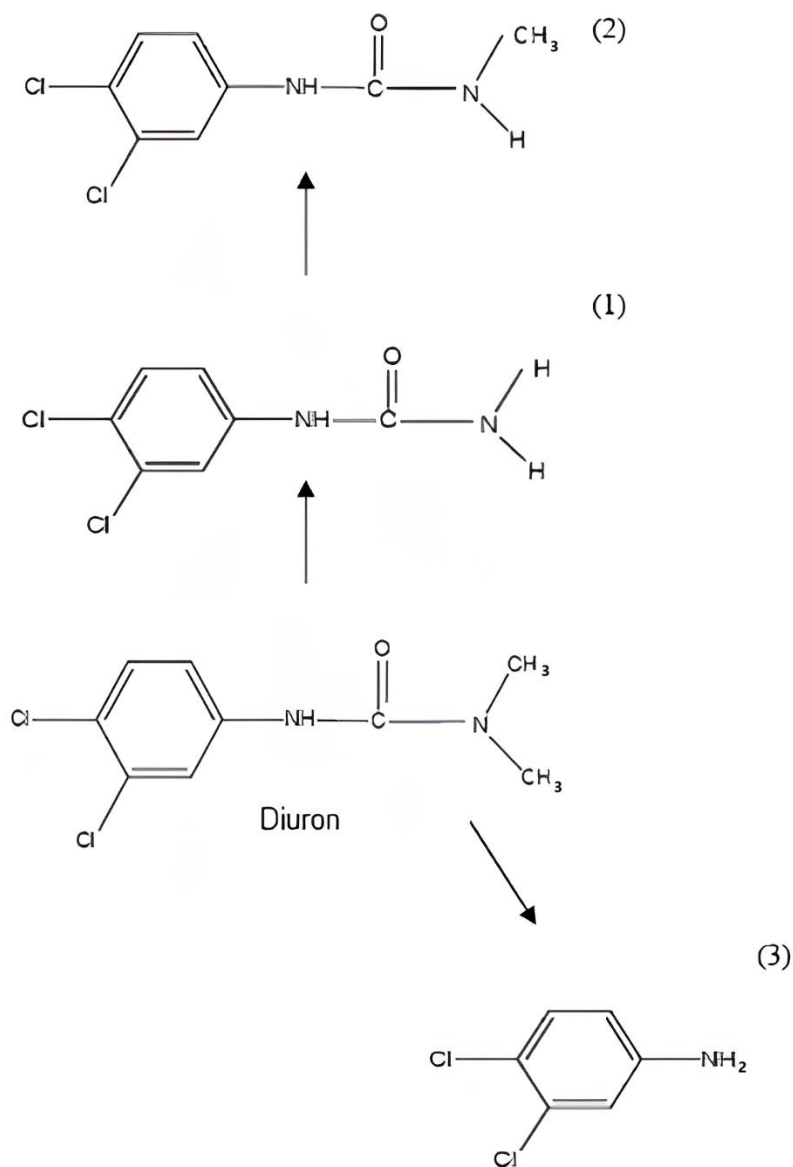
O ozônio é um potente oxidante e reage tanto com compostos orgânicos não dissociados quanto com suas formas ionizadas. Contudo, a diferença no estado de ionização pode levar a diferentes caminhos reacionais. Para compostos dissociados a oxidação pelo ozônio pode envolver a abstração direta de um átomo de Hidrogênio ou adição do ozônio à dupla ligação, alterando assim o curso e a eficiência da reação.

As formas ionizadas são mais reativas em reações que envolvem radicais livres, como os radicais hidroxila, porque o caráter carregado pode promover uma interação mais eficiente com estes intermediários altamente reativos.

### 3.1.2 Rota de degradação

Durante o processo de degradação do Diuron pode ocorrer a formação de subprodutos, que são mostrados na figura 4, estes, incluem o 3,4-diclorofenilureia, N-(3,4-diclorofenil) N-metilureia, e 3,4-dicloroanilina.

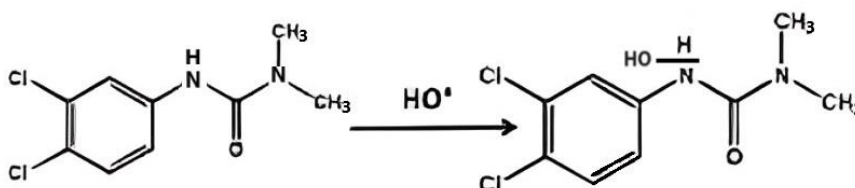
Figura 4. Esquema geral de degradação do Diuron e subprodutos formados (1) 3,4-diclorofenilureia, (2) N-(3,4-diclorofenil) N-metilureia, (3) 3,4-dicloroanilina.



Fonte: Damin, 2005.

Esses compostos são intermediários de degradação e, embora o sejam compostos mais simples e menos complexos que o Diuron, podem ainda apresentar algum grau de toxicidade, porém como intermediários, eles podem eventualmente se degradar em compostos menos prejudiciais.

Figura 5. Rota de degradação do Diuron em meio aquoso.



Fonte: Adaptada de Bhoi et al., 2018.

A ação dos radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um dos principais agentes oxidantes em processos avançados de oxidação, pode ocorrer por meio de diferentes vias, como a adição do radical ao anel aromático ou a abstração de um átomo de hidrogênio, dependendo de uma variedade de fatores e podendo coexistir. Em condições alcalinas, grupos de hidrogênio ligados a átomos de nitrogênio (como os encontrados no grupo ureia do Diuron) podem ter um caráter ácido mais pronunciado, o que facilita sua abstração.

Além disso, a energia necessária para a abstração de um átomo de hidrogênio específico pode ser menor do que para a adição do radical ao anel aromático, especialmente se o anel estiver desativado por substituintes, como os cloros no Diuron, que retiram densidade eletrônica e tornam o anel menos reativo para ataques de radicais.

Contudo, é importante lembrar que os radicais hidroxila gerados pelo Ozônio possuem energia suficiente para atacar moléculas orgânicas em múltiplos pontos de reatividade e para o entendimento do processo de degradação do Diuron, estudou-se a reação do herbicida nos sistemas com Ozônio, Ozônio + UV-C, UVC e Ozônio + UV-C com pH alcalino, sendo as seguintes reações consideradas:

**1) Fotólise direta do Diuron pela luz UV-C (considerando a completa mineralização)**

D/UV-C	$C_9 H_{10} Cl_3 N_2 O + O_3 \xrightarrow[254nm]{UV} nCO_2 + 2HCl + N_2$ $+ mH_2O + \text{intermediários}$	Reação 2
--------	--	----------

Onde  $n$  e  $m$  são coeficientes estequiométricos que dependem das vias exatas de degradação e dos produtos formados como dióxido de carbono ( $CO_2$ ), água ( $H_2O$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), e nitrogênio molecular ( $N_2$ ) (para o Diuron, subprodutos diversos foram observados e podem incluir ácidos carboxílicos e outros compostos orgânicos clorados).

**2) A Fotólise do  $O_3$  com a geração de radicais hidroxila**

$O_3$ /UV-C	$O_3 \xrightarrow[254nm]{UV} O^\bullet + O_2$ $O^\bullet + H_2O \rightarrow 2 \bullet OH$	Reação 3
-------------	---	----------

**3) Ozonização catalítica ( $O_3 + NaOH$ ) com a geração de radicais hidroxila**

$O_3$ /pH $\uparrow$	$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\bullet -} + \bullet OOH$ $O_3 + \bullet OOH \rightarrow 2O_2 + \bullet OH$	Reação 4
----------------------	--	----------

**4) A degradação do Diuron pelos radicais hidroxila gerados**

D/ $\bullet OH$	$D + \bullet OH \rightarrow \text{Produtos de degradação}$	Reação 5
-----------------	--	----------

### 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Face à ineficiência das tecnologias convencionais de tratamento de água na remoção (ou degradação) dos contaminantes de preocupação emergente, pesquisas têm

se voltado para os Processos Oxidativos Avançados (POAs). A eficácia desses processos pode ser influenciada por uma série de fatores, incluindo as condições operacionais e as características dos próprios contaminantes.

Segundo Marson e colaboradores (2022), os POAs são apontados como alternativas viáveis e eficientes para degradar Contaminantes de Preocupação Emergente e prevenir a contaminação ambiental, são fundamentados na geração de espécies químicas altamente reativas, e com elevado potencial de oxidação, capazes de promover, em alguns casos, a completa mineralização de poluentes, como compostos orgânicos e substâncias recalcitrantes convertendo-os em gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e ácidos minerais.

Trata-se de processos limpos, ou seja, não há formação de subprodutos sólidos e não são seletivos, fazendo com que possam degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para degradar compostos orgânicos tanto em fase aquosa, gasosa, como também adsorvidos em matriz sólida (Teixeira e Jardim, 2004).

Um de seus produtos de decomposição é o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que apresenta um maior potencial padrão de redução que o próprio ozônio molecular, no valor de 2,80 V, enquanto outros oxidantes utilizados em tratamentos convencionais como o Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e Cloro ( $\text{Cl}_2$ ) apresentam um potencial padrão de redução de 1,78 V e 1,36 V respectivamente (Rodríguez, 2008).

A fundamentação e eficiência dos POAs estão na oxidação através de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), logo quanto maior a eficácia na geração desses radicais maior será o poder oxidativo do sistema. Este trabalho por sua vez utilizou como agente oxidante o ozônio, um gás que é forma alotrópica do oxigênio.

### 3.2.1 Radiação ultravioleta-C (UV-C)

A fotólise é considerada um dos mecanismos mais importantes de degradação de poluentes ambientais. Este mecanismo pode ocorrer de duas maneiras, através de fotólise direta ou indireta.

A fotólise direta ocorre por meio da absorção de luz pelo próprio contaminante, onde o cromóforo da molécula absorve a energia radiante para formar uma molécula ativada, e desta forma ser degradada por homólise, heterólise ou fotoionização (Lin; Lin; Lee, 2014; Reddy; Kim, 2015; Zhu *et al.*, 2014). Já na fotólise indireta, ocorre a absorção de luz pela matéria orgânica dissolvida, por exemplo, em ambiente aquoso pode haver nitritos e nitratos, ácido húmico e ácido fúvico, minerais ou metais de transição em solos, que produzam espécies reativas e que facilitam a degradação dos contaminantes por processo de fotoxidação, como na fotólise direta.

No caso dos agrotóxicos comerciais, os próprios compostos contidos na fórmula do produto podem atuar na destruição do ingrediente ativo (Lin; Lin; Lee, 2014; Reddy; Kim, 2015; Zhu *et Al.*, 2014). O uso da radiação ultravioleta tem sido considerado uma atitude inteligente para desinfecção da água.

A radiação UV é uma radiação eletromagnética que possui um comprimento de onda de 100 a 400 nm, A classificação da radiação UV é dividida em 3 categorias: UV-C (100-290 nm), UV-B (290-320 nm), UV-A (320-400 nm).

Diante das condições estudadas, neste trabalho utilizou-se a categoria UV-C. Uma vez que, o intervalo de comprimento de onda entre 254 e 285nm é considerado a faixa germicida de maior efeito, logo a faixa UV-C é considerada a mais letal para a inativação dos microrganismos (Bolton, 2000; Daniel, 2001).

O sistema O<sub>3</sub>/UV está baseado na Fotólise do O<sub>3</sub> pela radiação UV. Por exemplo, segundo Baird (2012) a fotodissociação do ozônio funciona pelo princípio fotoquímico definido por reações que são capazes de absorverem um fóton de luz com energia suficiente para desencadear reações.



São necessários à absorção de luz com comprimento de onda na faixa do UV-C e UV-B ( $100 < \lambda < 320$  nm), assim, quando a molécula receber energia absorvendo um fóton de luz com o comprimento de onda igual ou menor que 320 nm haverá a dissociação.

O Ozônio se decompõe de forma rápida em oxigênio e espécies radicalares, esses radicais como são muito reativos reagem com a água formando  $H_2O_2$ , assim a radiação UV provoca fotólise do  $H_2O_2$  gerando os radicais  $HO\bullet$ . É considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como o processo oxidativo avançado com maior potencial de desenvolvimento, pois consegue degradar compostos orgânicos que não seria possível apenas por  $O_3$  ou radiação UV (Lu; Li; Feng, 2022).

A radiação ultravioleta é usada para desinfecção de água, de efluentes tratados, torre de resfriamento, água mineral engarrafada, piscinas, desinfecção de caldo etc. No Brasil, onde apresenta-se em poucas unidades, os estados do Paraná, Espírito Santo e Bahia possuem Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) que fazem uso da radiação UV para desinfecção do esgoto a fim de melhorar as condições para o descarte (Furtado, 2011).

### 3.2.2 Ozonização

A capacidade do ozônio como agente desinfetante foi descoberta em 1886 por Meritens (Brink; Langlais; Reckhow, 1991). O Ozônio é amplamente utilizado na descontaminação de água e ar devido à sua eficiência em oxidar contaminantes e patógenos, ele reage rapidamente com bactérias, vírus, fungos e uma variedade de compostos orgânicos, incluindo pesticidas e contaminantes farmacêuticos (Von Gunten, 2018).

A ozonização é utilizada no tratamento de água potável, no tratamento de efluentes - da indústria farmacêutica, de alimentos e de bebidas - no controle da contaminação do ambiente e em aplicações médicas e dentais (Loeb, 2011; Loeb *et al.*, 2012).

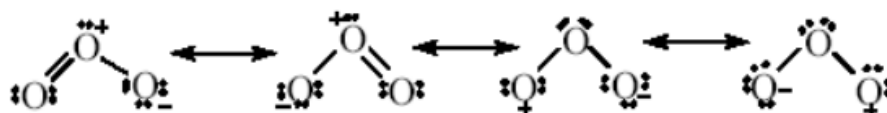
No estudo realizado por (Puspita; Roddick; Porter, 2015), um efluente secundário de uma instalação de tratamento de águas residuais na Austrália foi tratado por um Processo Oxidativo Avançado no sistema  $O_3/UV/H_2O_2$ . O trabalho obteve um resultado de 73% de remoção do carbono orgânico dissolvido no efluente. No estudo apresentado por (Quiñones *et al.*, 2015) realizou-se o tratamento de uma solução aquosa contendo os pesticidas: Diuron, o-phenylphenol, MCPA e terbuthylazine. No processo foi avaliada a ozonização fotocatalítica usando catalisadores de  $TiO_2$  e boro ( $Br_2$ ), onde foi possível

obter a remoção completa dos pesticidas com 90 minutos de reação e com 120 minutos obteve-se 75% de mineralização.

### 3.2.2.1 Química e reatividade do ozônio

O Ozônio ( $O_3$ ), estado triatômico do oxigênio ( $O_2$ ) é uma molécula instável que decai rapidamente a oxigênio biatômico liberando um átomo de oxigênio altamente reativo (KHADRE *et al.*, 2001). A meia vida do ozônio no ar varia entre 20 e 50 min e em água destilada a 20 °C, o tempo de meia vida varia entre 20 e 30 min. A tendência eletrofílica do  $O_3$  ou deficiência em elétrons, aliada a elevada eletronegatividade do átomo de oxigênio conferem ao ozônio molecular comportamento altamente oxidante, com potencial padrão de redução igual a  $E^0=+2,07$  V. A configuração triangular da molécula de ozônio forma um ângulo obtuso de ligação entre os três átomos de oxigênio, em que o oxigênio central é ligado em dois átomos de oxigênio equidistantes. As estruturas (3) e (4), mostradas na figura abaixo, com apenas 6 elétrons no átomo de oxigênio terminal, são as principais responsáveis pelo caráter reativo do ozônio.

Figura 6. Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio.

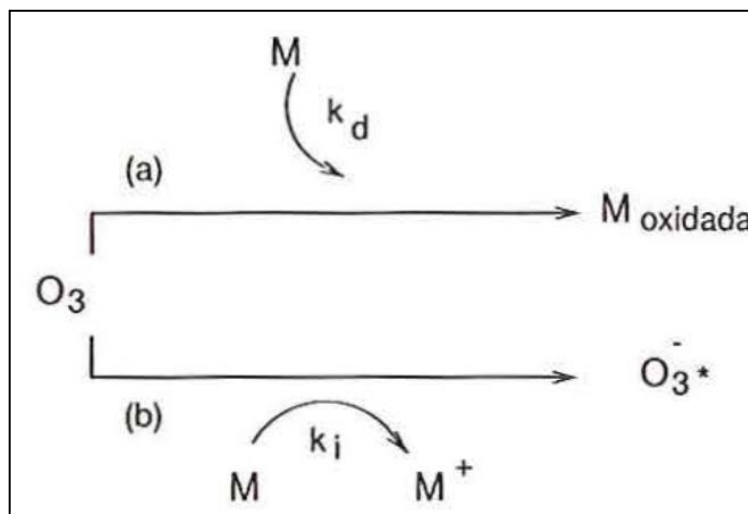


Fonte: Hunt, 1848.

O ozônio reage com uma grande variedade de grupos funcionais orgânicos, de maneira geral, a reação ocorre mediante a quebra da dupla ligação carbono-carbono, onde a ligação  $\pi$  age como espécie nucleofílica, isto é, ligação provedora de elétrons capaz de transferi-los para o átomo de oxigênio, da molécula de ozônio, deficiente. Desta forma, o ozônio pode reagir com a maioria dos compostos contendo ligações duplas, como  $C=C$ ,  $C=N$ ,  $N=N$ , etc., mas não com grupos funcionais contendo ligações simples, como  $C-C$ ,  $C-O$ ,  $O-H$  etc. (Almeida *et al.*, 2004).

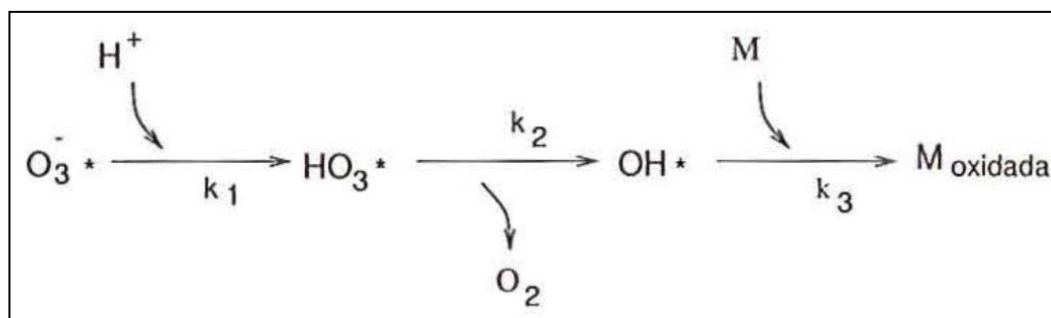
Existem dois mecanismos através dos quais o ozônio reage: o eletrofílico direto onde ocorre o ataque pelo ozônio molecular ao composto M (matéria orgânica a ser oxidada) ou o ataque indireto em que ocorre a geração de espécies radicalares no meio ( $O_3^{\cdot-}$ ,  $HO_3^{\cdot}$  e  $\cdot OH$ ), as quais serão as responsáveis pela oxidação da matéria orgânica. As Figuras 7 e 8 abaixo, ilustram os dois mecanismos – direto e indireto - de reação (ou decomposição) do ozônio. Na reação indireta o ataque aos poluentes orgânicos pode ocorrer de  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápido do que pelo ozônio molecular (Almeida *et al.*, 2004).

Figura 7. Mecanismo (a) um exemplo de ataque eletrolítico direto; (b) indica uma reação de tipo radicalar.



Fonte: Adaptado de Beltrán, 2004.

Figura 8. Mecanismo de reação indireta.



Fonte: Adaptado de Beltrán, 2004.

Existem vários métodos para melhorar a geração de radicais hidroxila na ozonização, como a adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), irradiação com luz UVC e a adição de catalisadores metálicos (Ikehata; Li, 2018). As equações 3 e 4, mostram o íon hidroxila responsável pela decomposição do ozônio em meio aquoso alcalino com a formação do radical hidroxila (Von Gunten, 2003).



Segundo Baird (2012) a fotodissociação do ozônio funciona pelo princípio fotoquímico definido por reações que são capazes de absorverem um fóton de luz com energia suficiente para desencadear reações.



São necessários à absorção de luz com comprimento de onda na faixa do UV-C e UV-B ( $100 < \lambda < 320$  nm), assim, quando a molécula receber energia absorvendo um fóton de luz com o comprimento de onda igual ou menor que 320 nm haverá a dissociação.

É importante ressaltar que ambas as abordagens – o mecanismo direto quanto o mecanismo indireto das reações com ozônio - têm suas vantagens e desvantagens em termos de eficácia de degradação, eficiência energética e custo operacional. A escolha entre ozonização indireta e direta pode depender das características específicas do contaminante-alvo e da matriz da solução (Liu *et al.*, 2019).

Foi verificado por Assalin e colaboradores (2020), que a cinética reacional é seriamente influenciada pelo pH. Para a ozonização realizada em pH 10, não foi verificado consumo de ozônio após 2 h de tratamento, enquanto em pH 12, o consumo de ozônio foi verificado mesmo após 5 h de tratamento.

Desta forma, a concentração de íons hidroxila pode afetar significativamente a cinética reacional nos processos de ozonização. Variações na temperatura e pH do

efluente, bem como na velocidade de agitação e fluxo de gás interferem consideravelmente na transferência de massa gás-líquido. Embora a diminuição da temperatura e pH do meio resultem em aumento na taxa de ozônio absorvido, o aumento da temperatura e pH reduz a fração residual e, assim, acelera a decomposição do  $O_3$  favorecendo a ozonização (Sotelo *et al.*, 1989).

Quadro 1. Favorecimento da conversão através do aumento do pH para diferentes estudos.

Estudo	Processo	pH	Observações
Baicha <i>et al.</i> (2020)	$O_3$ /UV-C	3-11	A degradação do herbicida Imazapyr foi favorecida em pH 7 com uma taxa de degradação de até 90% em 20 minutos. A combinação de ozônio com UV-C mostrou melhor eficiência em comparação ao ozônio isolado, devido à geração de radicais hidroxila ( $OH\cdot$ )
Frisch <i>et al.</i> (2018)	$O_3$	5-9	O aumento do pH favoreceu a conversão do herbicida Metazachlor. A eficiência de remoção foi maior em pH alcalino devido à maior formação de radicais hidroxila.

Observando os resultados dos estudos citados, podemos inferir que a eficácia dos processos de ozonização e da combinação de ozônio com UV é afetada pelo pH, temperatura e concentração inicial de ozônio. No contexto deste trabalho, que utiliza diferentes sistemas como  $O_3$  e  $O_3$ /UV-C no pH 9, é interessante destacar que, segundo BELTRÁN *et al.*, (1998) o aumento do pH até 7 mostrou melhorar a eficiência da oxidação, enquanto aumentos adicionais até pH 12 podem inibir a reação.

### 3.2.2.2 Absorção do Ozônio na Água

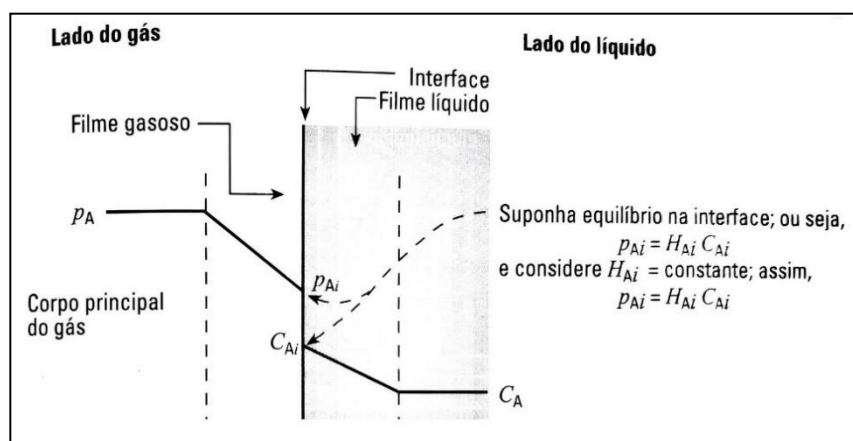
A absorção de gases é um processo com o objetivo de remover preferencialmente um ou mais componentes de uma mistura gasosa por contato com uma corrente líquida na qual esses componentes se dissolvem. O processo de absorção pode ser puramente

físico ou seguido de reação química, entre o gás dissolvido e um reagente presente no solvente líquido. Em geral, o efeito da reação química é o de aumentar a velocidade de absorção (Zarzycki e Chacuk, 1993).

### 3.2.2.3 Absorção física

A teoria do duplo filme, proposta inicialmente por Lewis e Whitman em 1924, postula que a transferência de massa, de um componente A, entre uma fase gasosa e uma fase líquida através de uma interface ocorre por meio de dois "filmes" teóricos estagnados, um de cada lado da interface, como demonstrado na Figura 9.

Figura 9. Teoria do duplo filme para a transferência de massa, do seio da fase gasosa, para o seio da fase líquida (A é o componente presente na mistura gasosa e que será absorvido na fase líquida).



Fonte: Adaptado de Levenspiel (2004, p. 268).

Cada filme age como uma resistência à difusão do soluto, seja ele um gás dissolvendo-se em um líquido ou um soluto líquido sendo absorvido pelo gás. Como não há acúmulo na interface, a quantidade do reagente A – ozônio neste caso - que chega à interface  $K_{A\text{ gás}} a(p_A - p_{Ai})$  é igual a quantidade de ozônio que sai da interface e chega à fase líquida  $K_{A\text{ liq}} a(C_{Ai} - C_A)$ . Sendo  $k_{A\text{ gás}}$  e  $k_{A\text{ liq}}$ , os coeficientes convectivos de transferência de massa da fase gasosa e da fase líquida, respectivamente,  $a$  é a área da interface líquido/gás;  $p_A$  e  $p_{Ai}$ , são as pressões parciais de ozônio no seio da fase gasosa e na interface e  $C_{Ai}$  e  $C_A$ , são as concentrações de ozônio na interface e no seio da fase líquida.

Na interface é estabelecida uma condição de equilíbrio ( $p_{Ai} = H_A C_{Ai}$ ) indicada na figura 8 e com isso, obtém-se a equação 7, que expressa a taxa de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida, sem reação química ocorrendo na fase líquida.

Figura 10. Condição de equilíbrio ( $p_{Ai}=H_A C_{Ai}$ )

$$r_A'' = k_{Ag} (p_A - p_{Ai}) \quad \text{1/2 ou} \quad -r_A'''' = k_{Ag} a (p_A - p_{Ai})$$

$$r_A'' = k_{Al} (C_{Ai} - C_A) \quad \text{1/2 ou} \quad -r_A'''' = k_{Al} a (C_{Ai} - C_A)$$

The diagram also includes unit annotations:  $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}$  for the gas-side rate,  $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ do dispositivo de contato} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}$  for the gas-side overall rate,  $\frac{\text{m}^3 \text{ de liquido}}{\text{m}^2 \text{ de superfície} \cdot \text{s}}$  for the liquid-side rate, and  $\frac{\text{m}^3 \text{ de liquido}}{\text{m}^3 \text{ do dispositivo de contato} \cdot \text{s}}$  for the liquid-side overall rate.

Fonte: Adaptado de Levenspiel (2004, p. 268).

$$-r_A'''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{A \text{ gás}} a} + \frac{H_A}{k_{A \text{ liq}} a}} (p_A - H_A C_A) \quad (7)$$

Na absorção física do ozônio em água, o processo ocorre até a saturação, e a concentração final de ozônio obtida na fase líquida – ou seja, na solução saturada - é determinada pela Constante de Henry,  $C_A = \frac{p_A}{H_A}$ , onde  $C_A$  representa a concentração do ozônio na fase líquida (dissolvido na água),  $H_A$  é a constante de Henry específica para o ozônio e  $p_A$  a pressão parcial do ozônio na fase gasosa (Rice, 1982). Alguns valores da constante de Henry para a absorção de ozônio em água são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Solubilidade do Ozônio em água em função da temperatura e da concentração de Ozônio no gás de alimentação.

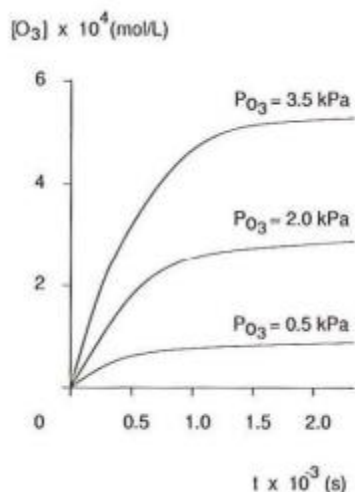
Temperatura (°C)	0	5	10	15	20	25	30
Constante de Henry (atm/mol)	1940	2180	2480	2880	3760	4570	5980

<b>Concentração de ozônio no gás (mg/L)</b>	<b>Solubilidade do ozônio em água (mg/L)</b>						
	<b>12,07</b>	8,31	7,39	6,5	5,6	4,29	3,53
<b>18,11</b>	12,47	11,09	9,75	8,4	6,43	5,29	4,04
<b>24,14</b>	16,62	14,79	13	11,19	8,57	7,05	5,39
<b>36,21</b>	24,92	22,18	19,5	16,79	12,86	10,58	8,09

Fonte: Adaptado de USEPA, 1986.

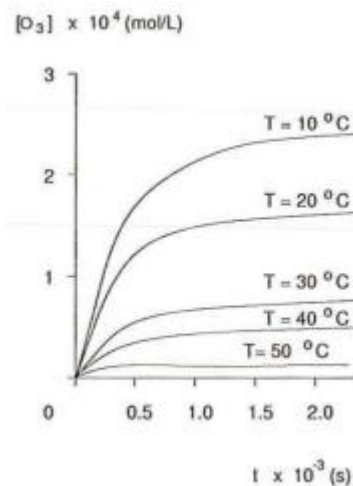
A figura 11 ilustra o efeito da pressão parcial do ozônio na sua solubilidade. Conforme a Lei de Henry, a concentração de um gás em solução é diretamente proporcional à sua pressão parcial acima da solução. A figura 12 exibe curvas que representam a solubilidade do ozônio em água a diferentes temperaturas e observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, a solubilidade do ozônio diminui. Isso ocorre porque a solubilidade dos gases em líquidos é inversamente proporcional à temperatura, também conforme descrito pela Lei de Henry.

Figura 11. Influência da pressão parcial do ozônio na taxa de transferência gás-líquido.



Fonte: Sotelo *et al.*, 1989.

Figura 12. Influência da temperatura na concentração do ozônio absorvido.



Fonte: Sotelo *et al.*, 1989.

Aumentar a pressão parcial do ozônio aumenta a força motriz para a transferência de massa, melhorando a solubilidade do ozônio e potencialmente a taxa de degradação de algum contaminante presente na solução. Isto é crucial em processos de tratamento de água onde a maximização da transferência de massa é desejada para aumentar a eficiência da reação de ozonização. Em temperaturas mais altas, a energia cinética das moléculas de água aumenta, fazendo com que seja mais difícil para as moléculas de Ozônio permanecerem em solução. Logo, para a eficiência máxima na transferência de massa e subsequente reação de degradação, temperaturas mais baixas são geralmente mais favoráveis.

#### 3.2.2.4 Absorção com Reação Química

A presença de uma reação química implica dizer que quando o ozônio reage quimicamente com um determinado composto presente em fase líquida como o Diuron ou íons hidroxila (em  $pH > 7,0$ ), a cinética dessa reação pode impactar na velocidade e na eficiência global da transferência de massa. No caso de uma reação química instantânea e irreversível que ocorre na fase líquida, pode-se admitir que o soluto A ( $O_3$ )

é absorvido por uma solução líquida que contém uma substância B (Diuron ou NaOH) e reagem entre si, de acordo com a seguinte reação:



O consumo rápido de B (contaminante ou NaOH) devido à reação química, na região próxima à superfície, permite que o soluto A ( $O_3$ ) difunda-se em uma parte do filme líquido, na qual reage rapidamente com B. Estabelece-se assim uma região (no filme líquido) onde acontece a reação entre A e B, próximo da interface gás – líquido (SHERWOOD e PIGFORD, 1975).

Sendo a absorção acompanhada por uma reação química irreversível no líquido, a cinética que rege este processo leva regime químico ou difusivo, dependendo se o processo de absorção é limitado pela reação química ou pela transferência de massa.

Esta dependência do processo – absorção ou reação - pode ser expressa pelo chamado “Número de Hatta ( $N_{Ha}$ )”. Este número define se a reação ocorre no filme líquido próximo a interface, no seio da fase líquida ou em ambos, um número de Hatta elevado indica que a reação química é suficientemente rápida para ocorrer quase que exclusivamente na região do filme líquido, e não no bulk da solução. Para o processo de ozonização direta, o Número de Hatta ( $N_{HA}$ ) pode ser obtido através de (Charpentier, 1981):

$$N_{H_{A,O_3-B}} = \frac{(K_r D_{O_3} C_B)^{\frac{1}{2}}}{k_L} \quad (9)$$

onde  $K_r$  é a constante cinética da reação química em  $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ ,  $D_{O_3}$  é o coeficiente de difusão do ozônio na água em  $m^2.s^{-1}$ ,  $C_B$  é a concentração do reagente B em  $mol.m^{-3}$  (Diuron ou NaOH, por exemplo) e  $k_L$  o coeficiente convectivo de transferência de massa do ozônio na água em  $m^3.m^{-2}.s^{-1}$ .

Quando  $N_{HA}$  é significativamente maior que 3, a reação ocorre totalmente no filme líquido e o ozônio reage logo que se dissolve, sem difundir-se para o bulk da solução. Quadro 2 mostra os diferentes regimes possíveis de serem obtidos.

Quadro 2. Caracterização de processo pelo número de Hatta.

Número de Hatta	Características dos processos de absorção com reação química.
N <sub>Ha</sub> >> 3	1.) Regime: Difusivo; 2.) Reação ocorre dentro do filme líquido próximo da interface – não se encontra gás dissolvido no seio do líquido 3.) Tipo de Reação: Instantânea ou rápida. 4.) Reação é controlada pela área interfacial, logo reatores que criem alta área interfacial é adequado;
N <sub>Ha</sub> << 0,3	1.) Regime: Cinético; 2.) Reação ocorre no seio da fase líquida – encontra-se gás no seio da fase líquida – concentração no seio da fase líquida mantêm-se próxima da saturação; 3.) Tipo de Reação: Lenta; e 4.) Reação não é controlada pela área interfacial, é necessário alta retenção líquida;
0,3 < N <sub>Ha</sub> < 3	1.) Regime: Intermediário; 2.) Reação ocorre em ambos: no seio da fase líquida e no filme líquido próximo a interface; 3.) Tipo de Reação: Moderada, 4.) Processo necessita tanto de uma área interfacial alta como também alto valor para a retenção líquida.

Fonte: Charpentier, 1982.

Na absorção com reação química, com a velocidade global do processo pode ser expressa por uma força motriz ( $p_A$ , pressão parcial de ozônio na fase gasosa), dividida por uma resistência. Como as resistências do processo atuam em série, elas podem ser somadas, como mostrou a Equação 7. Porém, neste caso, a reação química diminui a resistência a difusão na fase líquida e é inserido um fator de aumento (E), cujo valor é maior do que 1,00.

$$-r_A''' = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{A,g}a} + \frac{H_A}{k_{A,L}a} \frac{1}{E}} \quad (10)$$

Onde  $k_{A,g}$  é o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{atm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  $a$  é a área interfacial ( $\text{g}/(\text{l})$  em  $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ ),  $k_{A,L}$  é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida,  $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $H_A$  é a constante de Henry em  $\text{mol.l}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ , e E é o fator

de aumento, definido como razão entre a absorção com reação química e a absorção sem reação química. O valor do fator de aumento é função do número de Hatta e pode ser calculado como:

$$E = \frac{N_{H_A, O_3-B}}{\text{tanh}hN_{H_A, O_3-B}} \quad (11)$$

## 4 METODOLOGIA

Na abordagem metodológica inicialmente foi avaliado o tempo de saturação do ozônio e sua respectiva concentração a ser utilizada nos ensaios de degradação do Diuron, em seguida compreendeu-se em um sistema semi-batelada com tanque fechado a análise dos processos de degradação do Diuron via Fotólise (UV-C), Ozonização (O<sub>3</sub>) e Ozonização + fotólise (O<sub>3</sub>/UV-C) para os valores de pH 7, 9 e 11.

### 4.1 PRODUTOS QUÍMICOS E REAGENTES

Os reagentes de interesse utilizados neste trabalho foram o Ácido sulfúrico 98% P.A. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Alphatec, Brasil); Álcool metílico P.A. (CH<sub>3</sub>OH) (Êxodo científica, Brasil); Hidróxido de sódio (NaOH) (Química Moderna, Brasil); Diuron 98% (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) (Sigma-Aldrich, EUA). Solução de amido solúvel (P.A., Êxodo científica, Brasil); Iodeto de Potássio (P.A., Êxodo científica, Brasil); Tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Química Moderna, Brasil).

### 4.2 EQUIPAMENTOS

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Lâmpada Osram HNS 30W UV-C germicida G13;
- Bomba submersa de vazão 150 L/h;
- Reservatório de capacidade 3,5 L com torneira acoplada;
- Gerador de Ozônio O<sub>3</sub> Easy digital, com o sistema Easy – Flow;
- Espectrofotômetro UV-Vis (UV-1280, Shimadzu);
- Cilindro de O<sub>2</sub>;

- Frascos de lavagem contendo KI 2% (gas-off);
- pHmetro da marca Testo 206-pH1;
- Banho ultrassônico (Lucadema SSBu);
- Bomba de filtração a vácuo;
- Funil de buchner.

### 4.3 ESTUDO DA ABSORÇÃO DO OZÔNIO

#### 4.3.1 Preparo e análise da solução de água ozonizada

A obtenção de água ozonizada foi realizada a partir do gerador de ozônio da marca Easy, aparelho emissor de descargas elétricas, quebrando moléculas de oxigênio e produzindo ozônio numa concentração entre 0 e 70 µg/mL, com vazão de 250 mL/min.

Definiu-se 254 nm como o comprimento referente a lâmpada que causará o máximo de absorção do gás, onde este mesmo comprimento de onda é amplamente utilizado na análise de ozônio em água com eficácia na detecção do ozônio dissolvido, deve-se ressaltar que se refere a uma solução de água ozonizada podendo haver pequenas variações. Porém, de acordo com Fisher *et al.* (2018) este comprimento de onda é ideal para a detecção de ozônio devido à sua forte absorção nesta região do espectro eletromagnético.

A determinação de ozônio na água foi realizada diretamente pela leitura da absorbância no comprimento de onda de 254 nm, utilizando a Lei de Beer-Lambert e o valor de 3024 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> como absorvidade molar do ozônio ( $\epsilon_{O_3, 254 \text{ nm}} = 3024 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  (Langlais *et al.*, 1991).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (12)$$

onde  $A$  é a absorbância,  $\epsilon$  a absorvidade molar,  $l$  o caminho óptico, e  $c$  a concentração de ozônio (Langlais *et al.*, 1991).

A avaliação de absorção do ozônio na água, foi analisada realizando-se a absorção do ozônio - a partir da fase gasosa para a fase líquida – e variando-se, em cada experimento, as concentrações iniciais de ozônio na mistura gasosa afluyente. Foram coletadas amostras da fase líquida, em intervalos de tempo de 1 em 1min, até 4 minutos

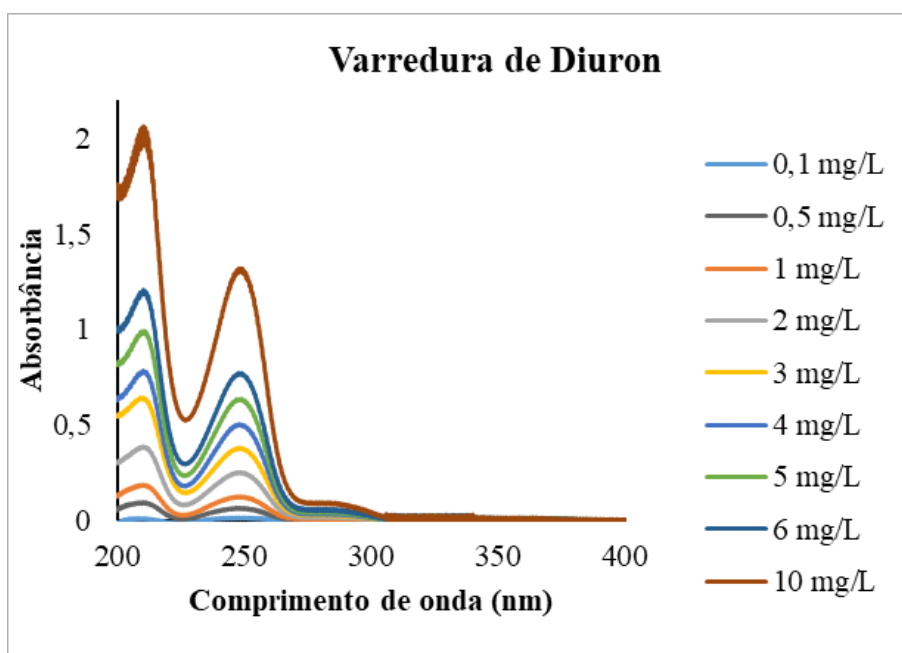
para capturar o comportamento inicial da absorção do ozônio antes que o sistema atinja a saturação completa, esse intervalo inicial ajuda a analisar a fase em que a velocidade de absorção é mais rápida, o que nos permite calcular uma constante global de transferência de massa ( $k_m$ ) e assim ajuda a entender a eficiência de absorção do ozônio no início do processo, quando a concentração no gás ainda está impactando significativamente a concentração de ozônio dissolvido na água, de acordo com a Lei de Henry.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA UV -VIS E CURVA DE CALIBRAÇÃO DO DIURON

Inicialmente, foi obtida a varredura da solução aquosa padrão do herbicida, a fim de determinar o comprimento de onda máxima absorbância.

A solução foi preparada na concentração de 100 mg/L a partir do Diuron, sendo a dissolução realizada com água ultrapura e metanol na proporção de 1:10 (v/v) com auxílio de um banho ultrassônico para completa solubilização e o volume final foi completado para 100 mL com água ultrapura. A partir da solução inicial, foram realizadas diluições com água destilada para obtenção de soluções com concentrações de: 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 10 mg/L, como observado na figura 13.

Figura 13. Espectro de absorbância do Diuron em diversas concentrações.

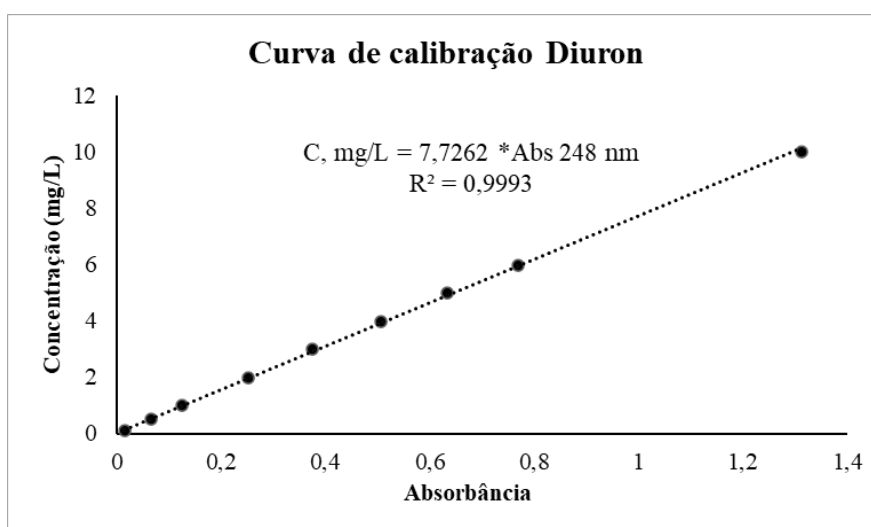


Fonte: Autora, 2024.

Durante a varredura espectral, observou-se que o Diuron apresentou dois picos de absorção em 211 nm e 248 nm.

A leitura da curva de calibração obtida mostrada na figura 14 foi realizada em triplicata para cada ponto, adotando-se o limite de detecção igual a 0,1 mg/L e comprimento de onda de máxima absorbância de 248 nm.

Figura 14. Curva de calibração do Diuron.

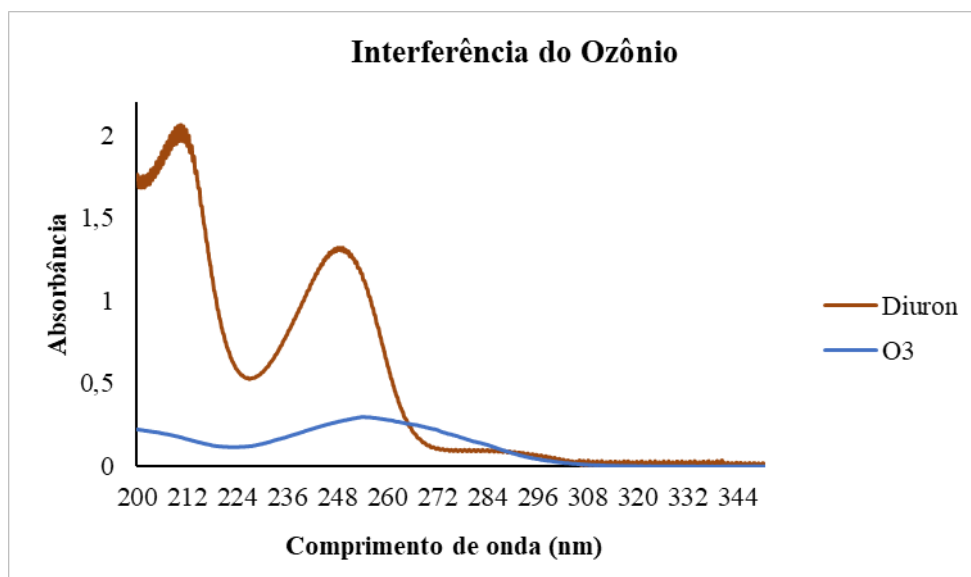


Fonte: Autora, 2024.

#### 4.5 INTERFERÊNCIA DO OZÔNIO NA ANÁLISE DO HERBICIDA

Permitiu-se através dessa metodologia, avaliar a interferência do ozônio na medição da concentração do Diuron durante o processo de degradação. Implicando que durante a degradação de ambos os herbicidas pelo ozônio, pode haver uma sobreposição espectral, onde a absorção do ozônio interfere na quantificação precisa do contaminante, como observado na figura 15.

Figura 15. Análise espectral de sobreposição do Ozônio sobre o Diuron.



Fonte: Autora, 2024.

Esta sobreposição é crítica, pois pode levar a uma estimativa errônea da concentração de Diuron devido à absorção concomitante do ozônio, especialmente se a degradação para este herbicida não se completar e o ozônio ainda estiver presente na solução.

Logo, para contornar essa interferência e assegurar que as medições refletissem apenas o Diuron, adotou-se o processo de filtração a vácuo durante o experimento as amostras foram filtradas por aproximadamente 20 minutos, visando remover o ozônio residual da solução.

Essa técnica também permite a remoção rápida de ozônio residual, evitando que interfira nos resultados ao reagir com outros compostos presentes na solução. A eficiência da filtração a vácuo em contextos similares já foi documentada em métodos analíticos de tratamento de água e análises de micro poluentes, onde gases dissolvidos, como o ozônio, podem prejudicar a precisão dos resultados (Chys *et al.*, 2020).

#### 4.5.1 Verificação do ozônio residual

A análise de ozônio residual nas amostras é uma etapa importante do processo e objetivou quantificar o ozônio residual persistente. De acordo com a literatura, a

iodometria também pode ser utilizado para quantificação de ozônio na água (Gordon, 1995).

Nesse método, os oxidantes fortes oxidam os íons iodeto a iodo e os redutores fortes reduzem o iodo a iodeto, os oxidantes são determinados fazendo-os reagir com um excesso de íons iodeto e determinando-se o iodo liberado com um redutor padrão, como o tiosulfato de sódio, ex.: determinação de halogênios, determinação de ozônio, determinação de Cério ( $Ce^{4+}$ ), determinação de Ferro ( $Fe^{3+}$ ) (Baccan *et. al.*, 1985). O iodo presente em uma solução aquosa de iodeto tem uma cor amarelo-castanha intensa, que é visível mesmo com grande diluição (uma gota de uma solução de iodo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em 100 mL de água apresenta uma cor amarelo-pálida).

Quando se titula soluções incolores com uma solução-padrão de iodo (Iodometria), o próprio iodo serve como indicador, se bem que o uso de um indicador auxiliar como por exemplo o amido, proporciona uma detecção mais sensível do ponto final.

Sendo assim, adicionou-se a amostra filtrada na solução de Iodeto de Potássio (KI), onde ocorre a reação de oxidação, havendo a presença de Ozônio residual, o Iodeto oxida a Iodo elementar ( $I_2$ ), resultando em uma coloração amarelada na solução, essa mudança visual de cor serve como indicativo da presença de ozônio na solução.

Havendo a presença de oxidante, inicia-se o procedimento de titulação realizado com tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$ ). O Iodo liberado reage com o Tiosulfato, permitindo calcular a concentração de ozônio remanescente de forma precisa.

Estudos de Zampier (2017) mostram que massa de ozônio pode ser calculada a partir da quantidade de tiosulfato consumido na titulação. A concentração do ozônio ( $mgO_3/L$ ) foi calculada a partir da massa de ozônio obtida através da Equação 13.

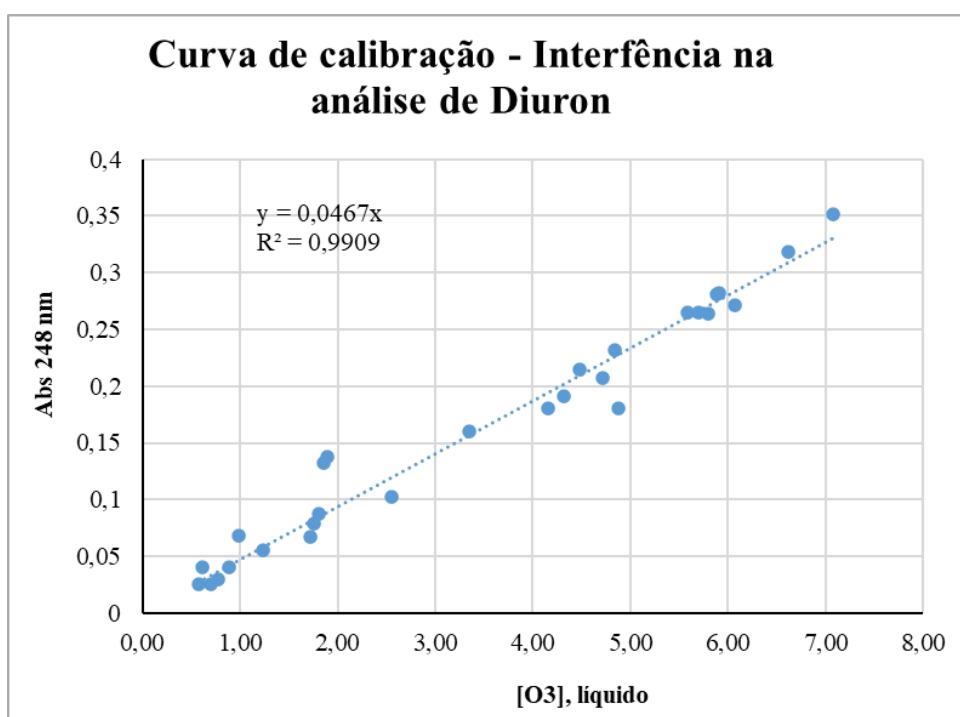
$$C_{O_3} \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{O_3}}{\phi t} \quad (13)$$

em que,  $C_{O_3}$  é a concentração de ozônio (em  $mgO_3/L$ ),  $m_{O_3}$  é a massa de ozônio (em mg),  $\phi$ , é o fluxo de ozônio (em L/s) e  $t$  é o tempo de borbulhamento (em segundos),  $V$  é o volume da amostra de água ozonizada adicionada (em mL).

$$C_{O_3} \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{O_3}}{V} \cdot 10^{-3} \quad (14)$$

Esse controle adicional garantiu que as medições de concentração do Diuron após o tratamento correspondessem diretamente ao herbicida e seus subprodutos, sem interferências do ozônio. Da curva de calibração de interferência mostrada na figura 16 obteve-se o valor de 0,0467, o produto entre este valor e a concentração de ozônio residual corresponde a absorvância de interferência na análise do Diuron.

Figura 16. Curva de calibração de interferência.



Fonte: Autora, 2024.

#### 4.6 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Para os ensaios de degradação do contaminante, a solução padrão contendo o herbicida, foi preparada utilizando o mesmo procedimento de dissolução descrito anteriormente, seguidas de diluição em água destilada, até alcançar um volume final de 2 L. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

O  $O_3$  foi borbulhado diretamente na solução aquosa contendo o contaminante, no fundo do reator na concentração de  $70 \mu\text{g/mL}$ . Foram realizados testes utilizando o pH inicial de 7, 9 e 11, sendo estes ajustados manualmente e analisado por um pHmetro, com a adição de ácido sulfúrico e/ou hidróxido de sódio, somente na partida do processo de tratamento podendo, porém, haver mudança no valor do pH através da formação de íons  $H_3O^+$  (forma resumida  $H^+$ ) e  $OH^-$  no meio.

O início do experimento foi realizado ao ligar a lâmpada e deixando-a aquecer por 30 minutos, o ozonizador e o cronômetro foram acionados simultaneamente assim que a recirculação da bomba acontecia, no caso do sistema UV-C acionou-se apenas a lâmpada. O ajuste do pH da reação, antecedeu cada ensaio de degradação, sendo realizado com a solução em agitação.

A sequência de retirada das amostras foi realizada no tempo de reação 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 30 minutos para todos os sistemas. Nas amostragens de 0, 2, 10, 30 foi realizado a medida dos valores do pH para fins de monitoramento, os valores das temperaturas foram obtidos no primeiro e último ponto, como temperatura inicial e final do processo.

Como observações preliminares revelaram que o ozônio residual na solução poderia absorver luz em comprimentos de onda semelhantes ao do Diuron e resultar em leituras de absorbância ligeiramente elevadas, foi adotada a etapa de filtração a vácuo para o sistema  $O_3/UV-C$ . Esta etapa, compreende-se em filtrar a amostra coletada em um filtro cerâmico, coberto com um papel de filtro qualitativo e anexado a uma bomba vácuo, durante 20 minutos. Esse procedimento antecedeu as leituras de absorbância das amostras, removendo todo o ozônio residual da solução, assim, com o ozônio filtrado, 1 mL da amostra foi adicionado a um erlemeyer contendo 5 mL de solução de iodeto de potássio (KI).

Uma vez que essa solução contendo a amostra apresente a coloração amarelada, pode-se considerar a presença de ozônio e então é realizada a titulação com o Tiosulfato de Sódio ( $Na_2S_2O_3$ ). Por outro lado, se a solução permanecer incolor ao ser adicionada a solução de iodeto de potássio, a leitura da absorbância era então realizada, refletindo apenas o Diuron.

Todas as amostras do experimento foram analisadas no espectrofotômetro, utilizando uma célula de fluxo em quartzo com caminho óptico de 1 cm.

A eficiência do processo de degradação foi monitorada de acordo com a equação 15, através do percentual de redução na concentração do contaminante presente em solução aquosa.

$$ED(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (15)$$

Onde  $C$  (mg/L) é a concentração do contaminante na solução em cada tempo de reação e  $C_0$  (mg/L) é a concentração inicial do contaminante.

As condições experimentais realizadas consistiram na análise de degradação do herbicida via sistema  $O_3/UV-C$  para diferentes os valores de pH em 7, 9 e 11 e diferentes valores de concentração inicial do contaminante. Além disso, observou-se também o comportamento do Diuron sob uma concentração inicial fixa e variações de pH, a tabela 3 indica os parâmetros nos ensaios realizados.

Tabela 3. Condições experimentais.

<b>Ensaio</b>	<b>pH inicial</b>	<b>Concentração inicial</b>
<b>1</b>	7	5 mg/L
	9	5 mg/L
	11	5 mg/L
<b>2</b>	7	3 mg/L
	7	7 mg/L
	7	5 mg/L

3	9	3 mg/L
	9	7 mg/L
	9	5 mg/L
4	11	3 mg/L
	11	7 mg/L
	11	5 mg/L

Fonte: Autora.

#### 4.6.1 Avaliação da cinética das velocidades de reação na degradação do diuron

Os dados experimentais indicam que a degradação do Diuron por ozônio e luz UV-C segue uma cinética de primeira ordem, com uma rápida diminuição da concentração inicial seguida de uma fase de degradação mais lenta até alcançar um ponto de estabilidade, a taxa de reação é influenciada tanto pela presença do ozônio, quanto pela irradiação UV-C, a combinação desses agentes aumenta a eficiência da degradação.

As constantes da taxa cinética  $k$ , para as reações foram determinadas através da aplicação da lei de velocidade de primeira ordem conforme a equação 16.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k \cdot t \quad (16)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do herbicida,  $C$  é a concentração em determinado tempo  $t$ , e  $k$  é a constante de taxa de degradação, com os valores de  $C/C_0$  e  $t$ , pode-se simular a cinética de reação.

#### 4.6.2 Descrição do esquema reacional

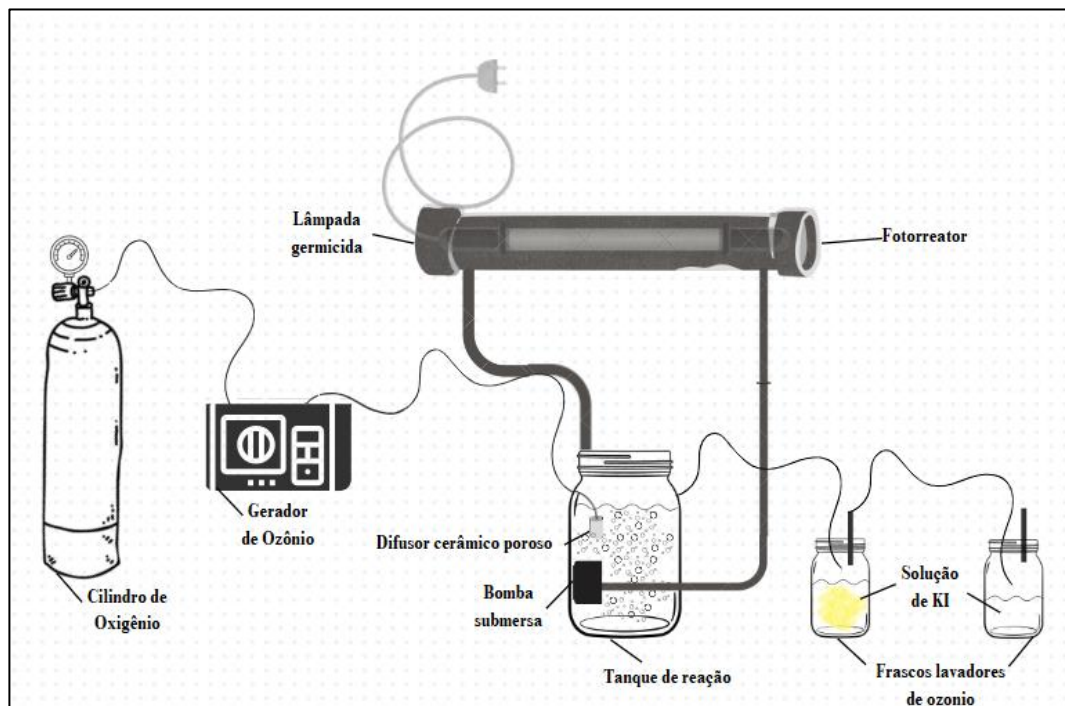
O equipamento utilizado para a realização dos experimentos foi um fotorreator tubular horizontal, que utiliza como fonte de irradiação um esterilizador ultravioleta comercial, contendo uma lâmpada Osram HNS 30W UV-C germicida G13 com emissão

máxima em 254 nm. A entrada e saída de líquido no reator são feitas por duas mangueiras compostas de polietileno ou silicone – materiais inertes ao ataque químico do Ozônio - posicionadas axialmente às extremidades do fotorreator, que o associam a um tanque de reação fechado de 3,5 L de capacidade com torneira acoplada para coleta das amostras, com a bomba submersa de vazão de 150 L/h acoplada em seu interior e uma mangueira com difusor cerâmico acoplado em sua extremidade para borbulhamento do gás diretamente em solução.

O volume irradiado do fotorreator foi de 1,5 L e o conjunto operou com recirculação forçada da solução no modo semi-batelada em circuito fechado, o Ozônio é produzido pelo gerador de ozônio O&L (Ozone & Life) com fornecimento de oxigênio regulado automaticamente em fluxo entre 250 mL/min e 50 mL/min, concentrações produzidas de 0 a 70 µg/mL, sendo o ozônio residual do sistema destruído pela passagem do gás por um frasco lavador contendo iodeto de potássio (gás-off), tendo como referência o método volumétrico indireto de iodometria, onde um excesso de íons iodeto são adicionados a uma solução contendo o agente oxidante, que reage produzindo uma quantidade equivalente de iodo. Os oxidantes são determinados fazendo-os reagir com um excesso de íons iodeto e conseqüentemente atribuindo a solução uma cor amarelo-castanho, indicando a presença do Ozônio residual ao fim da reação.

Devido à sua alta reatividade, o manuseio do ozônio requer cuidados específicos para evitar exposição excessiva, isso inclui o uso de equipamentos de segurança apropriados e sistemas de ventilação adequados para controlar a liberação de ozônio em ambientes fechados.

Figura 17. Esquema do sistema de reação montado neste trabalho.



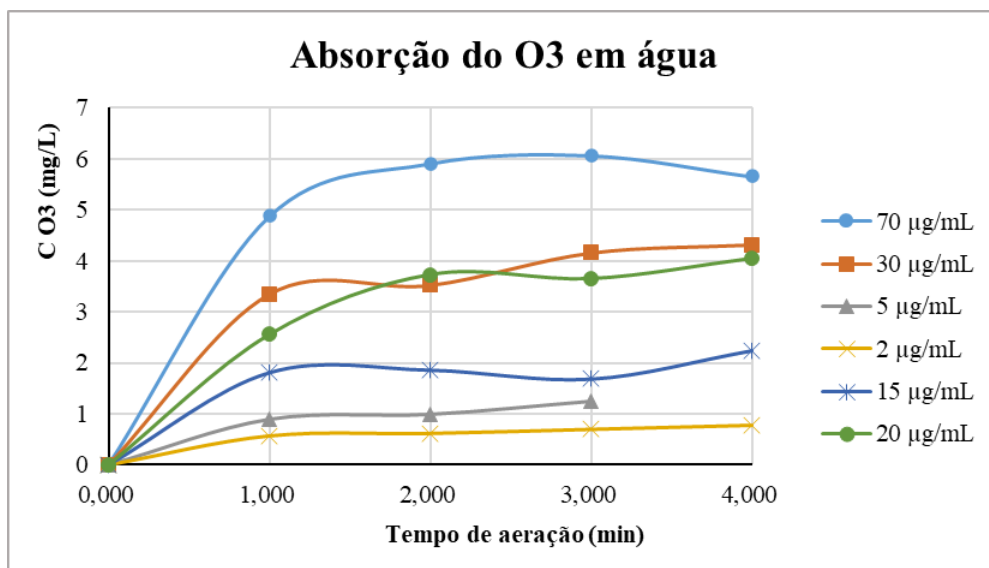
Fonte: Autora, 2024.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE CINÉTICA DA ABSORÇÃO E SATURAÇÃO DO OZÔNIO EM ÁGUA

Foi analisada a concentração do ozônio absorvido na água, feita a comparação entre diferentes concentrações de ozônio no gás e como cada uma se aproxima do equilíbrio, os resultados obtidos são mostrados na Figura 18.

Figura 18. Curvas de absorção do Ozônio em água para diferentes valores de concentração inicial.

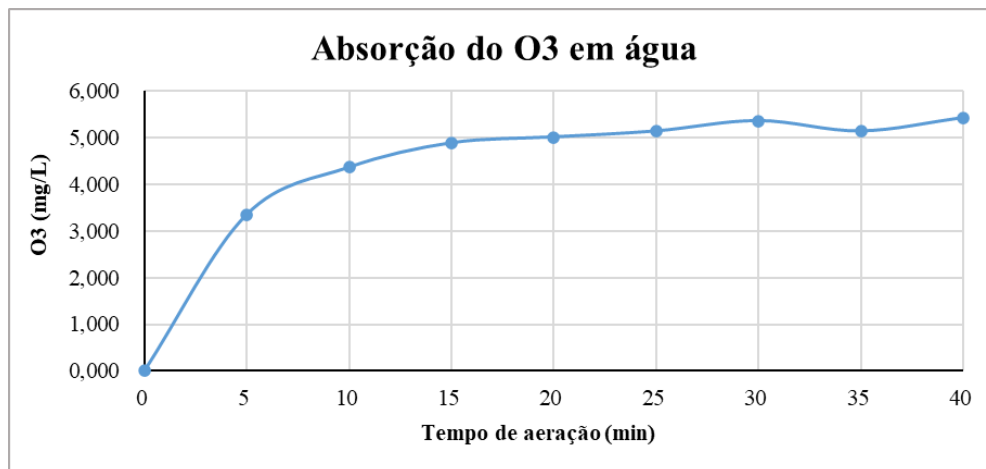


Fonte: Autora, 2024.

Os valores de saturação dependem da concentração do ozônio no gás (relação de equilíbrio dada pela constante de Henry), o teste então foi realizado com o  $O_3$  sendo injetado durante 40 minutos e amostras sendo retiradas periodicamente.

A concentração de ozônio dissolvido estabiliza perto dos 15 minutos, indicando saturação. Assim é observado que concentrações iniciais mais baixas de ozônio na fase gasosa atingem a saturação mais rapidamente, porém em menores níveis. Na Figura 19 é mostrado comportamento da curva de absorção do ozônio na água, para 70  $\mu\text{g/mL}$ , concentração máxima fornecida pelo equipamento, mostrando o ponto de equilíbrio ideal para processos de degradação, onde é desejável maximizar o ozônio dissolvido.

Figura 19. Absorção do ozônio com 70 µg/mL em água destilada.



Fonte: Autora, 2024.

Como abordado no tópico de absorção e transferência de massa, compreende-se que, através da teoria do duplo filme e utilizando o método das velocidades iniciais, é possível determinar a constante global de transferência de massa do ozônio para a fase líquida, nas condições hidrodinâmicas do reator utilizado.

Utilizando os dados obtidos no início da absorção, entende-se que não há ozônio presente em fase líquida, pois não há acúmulo na interface, logo, a quantidade de ozônio que chega à interface é igual a quantidade de ozônio que sai da interface e chega à fase líquida. Sendo  $C_A$  a concentração de ozônio no seio da fase líquida, temos então  $C_A=0,0$  na equação 7. Desta forma, para a velocidade inicial de absorção (de 0 a 1 min, por exemplo), é válida a equação 17, descrita abaixo (em termos de pressão parcial do ozônio ou concentração na fase gasosa):

$$-r_{O_3}'''' inicial = \frac{1}{\frac{1}{k_{O_3 \text{ gás}} a} + \frac{H_{O_3}}{k_{O_3 \text{ liq}} a}} p_{O_3} \quad (17)$$

ou

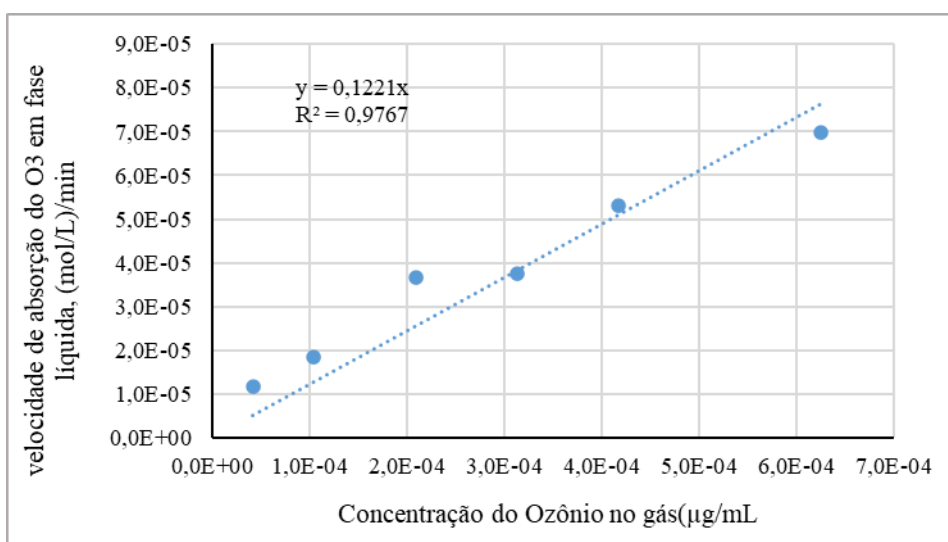
$$-r_{O_3}'''' inicial = \frac{RT}{\frac{1}{k_{O_3 \text{ gás}} a} + \frac{H_{O_3}}{k_{O_3 \text{ liq}} a}} C_{O_3 \text{ gás}} \quad (18)$$

Onde,  $-r_{O_3}'''_{inicial}$  representa a velocidade inicial de absorção do ozônio na fase líquida;  $k_{O_3\ g\acute{a}s}$  é o coeficiente de transferência de massa do ozônio na fase gasosa, que indica a facilidade com que o ozônio se move da fase gasosa para a interface;  $k_{O_3\ liq}$  é o coeficiente de transferência de massa do ozônio na fase líquida, que representa a facilidade com que o ozônio se distribui da interface para o interior da fase líquida;  $H_{O_3}$  é a constante de Henry para o ozônio, relacionando a concentração do ozônio dissolvido com a pressão parcial do ozônio na interface;  $a$  representa a área interfacial por unidade de volume do sistema, crucial para determinar a velocidade de transferência entre as fases;  $p_{O_3}$  é a pressão parcial do ozônio na fase gasosa;  $R$  é a constante dos gases ideais;  $T$  é a temperatura absoluta;  $C_{O_3\ g\acute{a}s}$  é a concentração de ozônio na fase gasosa.

Através do estudo da absorção do Ozônio, a figura 19 indica que a saturação do  $O_3$  ocorre rapidamente e após aproximadamente 15 a 30 minutos de introdução do gás, as soluções já se encontram praticamente saturadas.

Desta forma, plotando-se a velocidade inicial de absorção do ozônio na fase líquida em função da concentração de ozônio no gás, podemos calcular a constante global de transferência de massa,  $k_{TM}$ , como sendo  $0,122\ min^{-1}$ , como mostra a figura 20 abaixo.

Figura 20. Cinética de absorção do  $O_3$  em água destilada.



Fonte: Autora, 2024.

## 5.2 RESULTADOS DE DEGRADAÇÃO

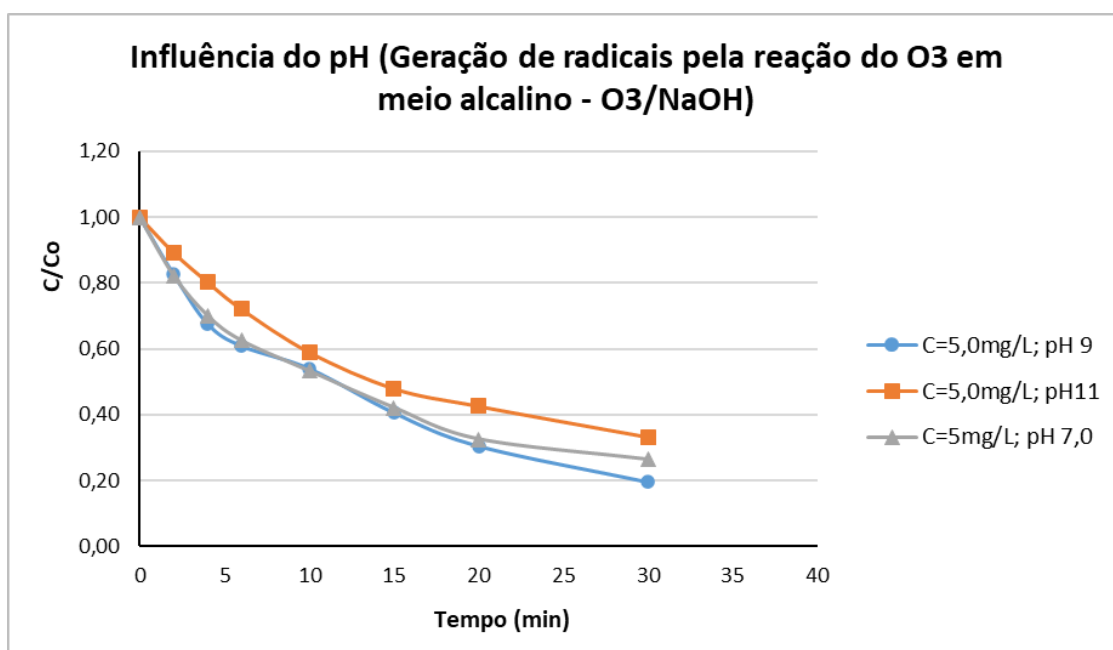
### 5.2.1 A influência do pH nas reações

A curva de especiação mostrou que na faixa de pH utilizada neste trabalho o Diuron permanece em sua forma dissociada e isso tem implicações importantes para o tratamento com Ozônio, pois, em pHs elevados, o Ozônio gera radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que atacam mais eficientemente o Diuron dissociado.

A relação entre o pH e a eficiência da degradação é crítica, tendo um papel fundamental para determinar quais das reações presentes na rota de degradação do Diuron estão predominantemente acontecendo.

Ao observar a figura 21, é possível notar que, em pH 7 a concentração de íons hidroxila é baixa, impedindo a reação do  $\text{O}_3$  com NaOH ocorrer de forma significativa e, portanto, pode-se esperar que as Fotólises tanto do Diuron quanto do Ozônio predominem. Nos pHs alcalinos, hidroxilas em excesso na solução podem reagir com o ozônio, gerando ainda mais radicais, acontecendo assim não apenas as fotólises como também a degradação do Diuron pelos radicais hidroxila formados.

Figura 21. Cinética de degradação do Diuron para diferentes valores de pH.



Fonte: Autora, 2024.

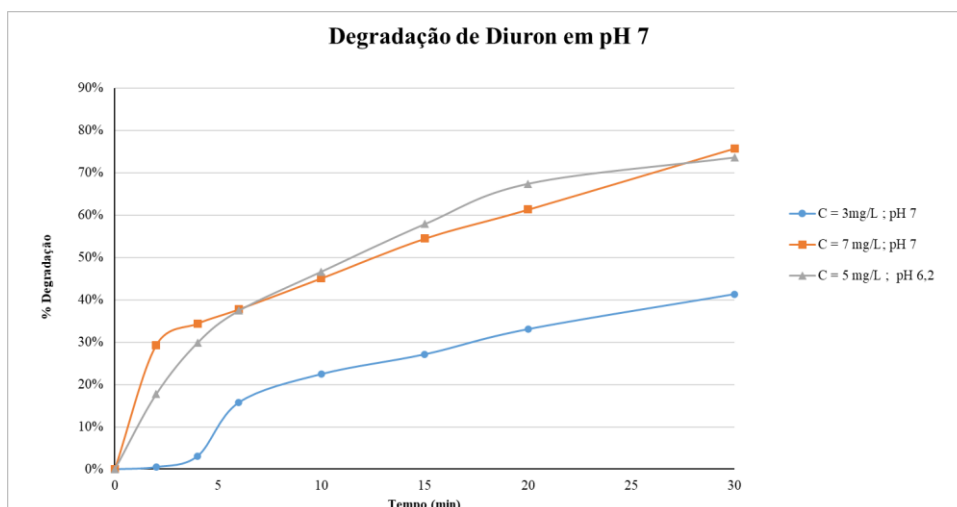
No pH 7, como a geração dos radicais é menos favorecida, a eficiência do processo oxidativo reduz e o ozônio se comporta predominantemente como um oxidante direto, reagindo diretamente com os contaminantes. Como a ação direta do ozônio e os primeiros passos da fotólise têm comportamentos similares em ambos os pHs, as curvas se assemelham no início. À medida que a reação avança, a formação de radicais hidroxila em pH 9 aumenta e acelera a degradação, levando a uma diferença significativa na eficiência e sugerindo que há um ponto ótimo da geração de radicais hidroxila nesse pH, acelerando a degradação.

### 5.2.2 Ensaio de degradação

Para fins de análise, a absorbância da solução contendo herbicida em diferentes concentrações iniciais, permitiu a determinação de sua concentração em diferentes valores de pH durante o experimento. A redução gradual do Diuron exibiu um certo padrão ao longo do tempo, acontecendo assim a degradação.

No pH 7, as porcentagens de degradação variam entre 41%, 76% e 74%, com uma tendência clara de maior remoção nas concentrações iniciais mais altas (5 e 7 mg/L), como mostra a figura 22.

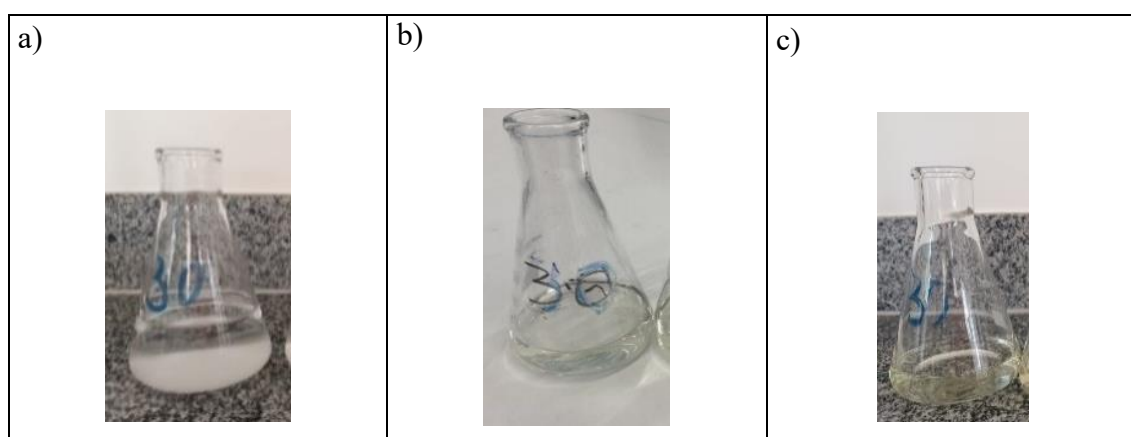
Figura 22. Curva de degradação por Fotólise do Diuron e do Ozônio em pH 7.



Fonte: Autora, 2024.

O pH final da reação diminuiu significativamente, caindo para valores entre 4,69 e 4,58, o que indica a formação de produtos ácidos ao longo do processo de degradação. Ao final da reação as amostras no tempo de 30 min as amostras passaram pela filtração a vácuo e em seguida foram adicionadas à solução de iodeto de potássio e visualmente apresentaram ausência de Ozônio residual, o resultado é mostrado na figura 23.

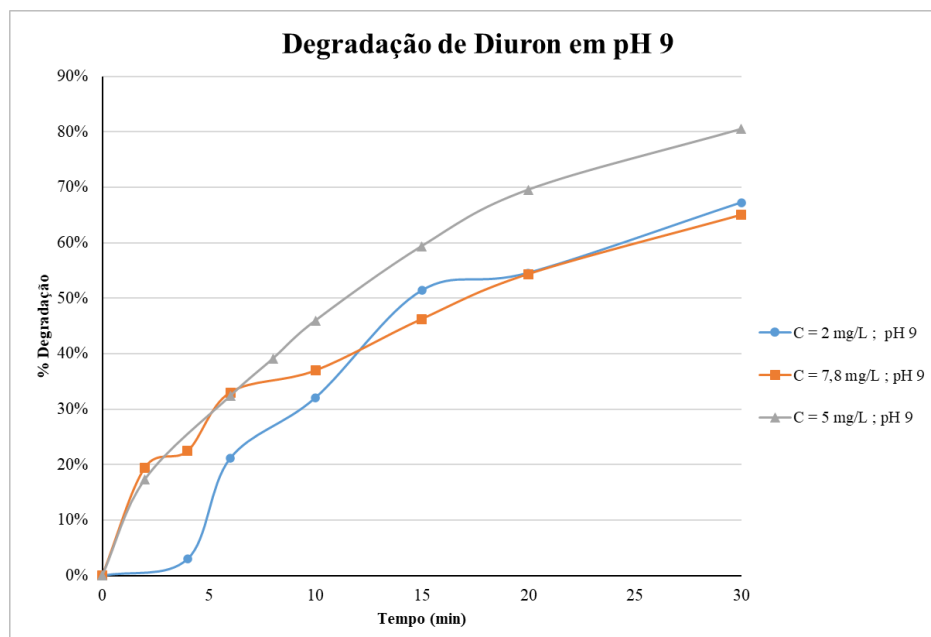
Figura 23. Amostras finais do ensaio de degradação no pH 7 para concentrações iniciais de Diuron em a) 3 mg/L; b) 7 mg/L e c) 5mg/L.



Fonte: Autora, 2024.

Para o pH 9 as porcentagens de degradação são de 67%, 65% e 96%, onde a maior degradação ocorreu na concentração inicial de 5 mg/L, como demonstra a figura 24.

Figura 24. Curva de degradação do Diuron por geração dos radicais hidroxila em pH 9 (Fotólise, Ozonização e Ozonização Catalítica).

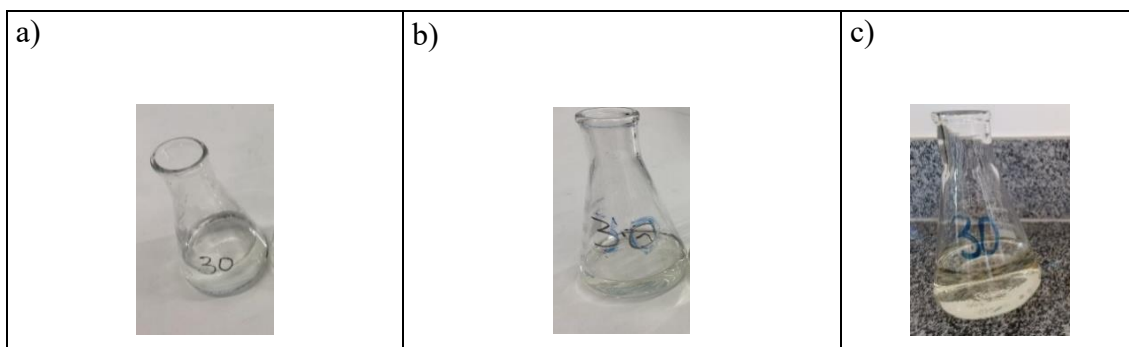


Fonte: Autora, 2024.

O pH final da reação onde também diminuiu significativamente, chegando a atingir valores de 4,37 - no ensaio de maior porcentagem de degradação – também formando produtos ácidos ao final do processo. Para as amostras no tempo de 30 min dos ensaios de degradação do Diuron em pH 9, conforme exibido na Figura 25, observou-se que nos ensaios com concentrações iniciais de 2,17 mg/L (Figura 25a) e 7,83 mg/L (Figura 25b) ao serem adicionadas as amostras na solução de Iodeto de potássio, juntamente com o Ácido sulfúrico (2%) e o amido, não houve detecção de ozônio residual, resultando em uma solução visualmente transparente.

Em contraste, no ensaio com concentração inicial de 5 mg/L (Figura 25c), notou-se uma coloração amarelada na solução, indicando a presença de ozônio residual. Uma titulação foi realizada nessa amostra, revelando uma concentração de ozônio residual de 2,16 mg/L e uma interferência correspondente ao valor de absorvância de 0,1008. Sendo essa interferência retirada, pôde-se obter aproximadamente 96% de percentual de degradação.

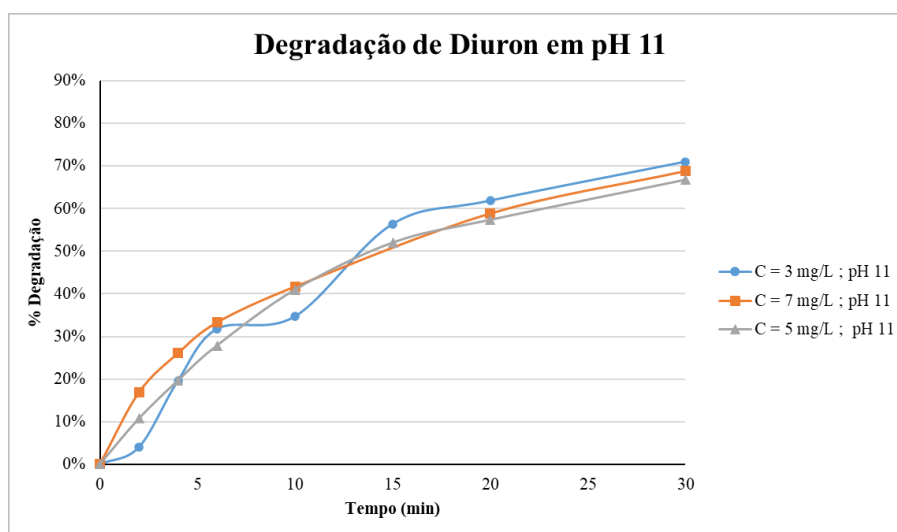
Figura 25. Amostras finais do ensaio de degradação no pH 9 para concentrações iniciais de Diuron em a) 2,17 mg/L; b) 7,83 mg/L e c) 5mg/L.



Fonte: Autora, 2024.

Já no pH 11, de acordo com a figura 26, as porcentagens de degradação foram de 71%, 69% e 67%, demonstrando uma eficiência um pouco maior que no pH 7 e comparável ao pH 9, independentemente da concentração inicial.

Figura 26. Curva de degradação do Diuron por geração dos radicais hidroxila em pH 11 (Fotólise, Ozonização e Ozonização Catalítica).



Fonte: Autora, 2024.

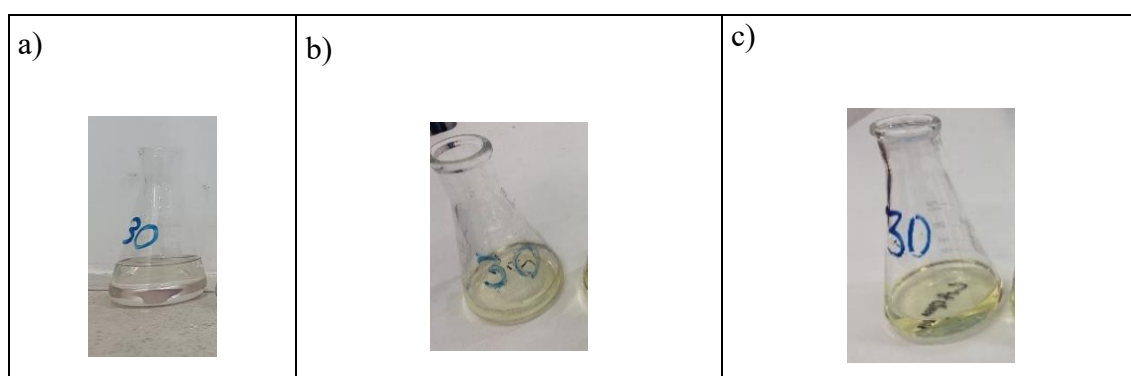
Porém, o pH final permaneceu mais próximo dos valores iniciais, indicando menor formação de subprodutos ácidos ou um efeito tamponante mais forte. Em pH 11, especialmente nos primeiros 15 minutos de reação, a degradação ocorre de forma bastante

eficiente e similar ao observado em pH 9, no entanto, após um certo tempo, a taxa de degradação no pH 11 parece se estabilizar sugerindo que, em concentrações de pH elevadas, a quantidade de ozônio disponível para gerar radicais pode ser limitada ou que a reação entre os radicais e os contaminantes já atingiu um ponto de saturação.

Conforme exibido na Figura 26, após a filtração a vácuo, observou-se que a amostra com concentração inicial de 3 mg/L (Figura 26a) permaneceu incolor, indicando ausência de ozônio residual. As amostras com concentrações iniciais de 7 mg/L (Figura 26b) e 5 mg/L (Figura 26c) também estavam inicialmente incolores logo após a filtração, mas desenvolveram uma coloração levemente amarelada após aproximadamente 40 minutos em frascos abertos.

Como estudado por Andreozzi *et al.* (2003), esse tipo de coloração amarelada indica a formação de intermediários de degradação. Estima-se que esses intermediários reagem lentamente com o oxigênio atmosférico, resultando na mudança de cor, mesmo após a remoção do ozônio residual. Assim, pode ser esperado que a presença de coloração reflète a geração contínua de subprodutos, porém, para uma análise precisa destas amostras, faria-se necessário uma análise cromatográfica. Invariavelmente, tais amostras não foram submetidas a titulação adicional.

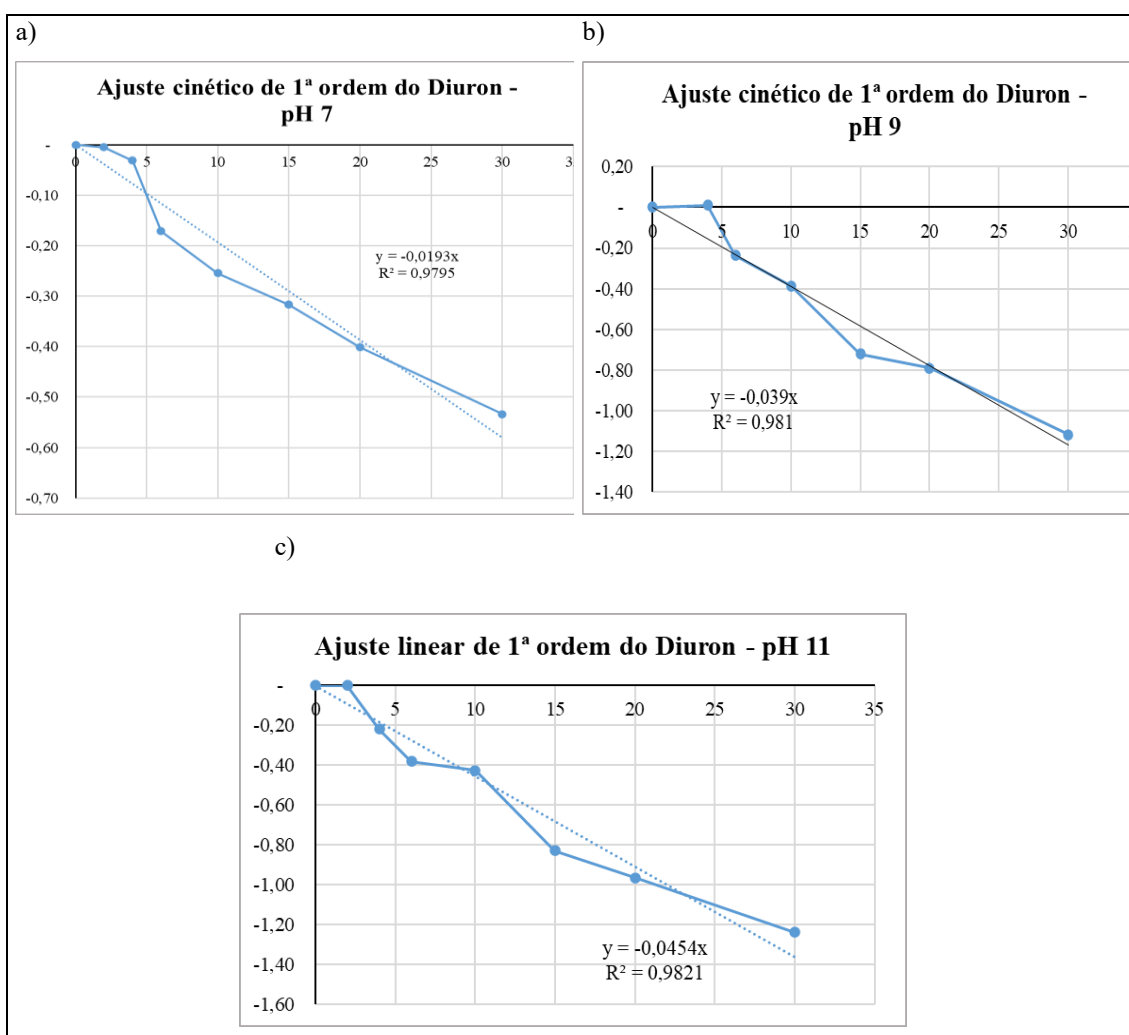
Figura 27. Amostras finais do ensaio de degradação no pH 11 para concentrações iniciais de Diuron em a) 3 mg/L; b) 7 mg/L e c) 5mg/L.



Fonte: Autora, 2024.

Desta forma, pode-se analisar o perfil cinético analisando por partes isoladas das reações citadas de acordo com a figura 29, em diferentes condições de pH. Onde a linearidade dos ajustes cinéticos de primeira ordem indica uma taxa de degradação do Diuron proporcional à sua concentração.

Figura 28. Perfil cinético de 1ª ordem para reações com concentração inicial de Diuron 3 mg/L a) em pH 7 (Fotólise do Diuron); b) em pH 9 (Fotólise do O<sub>3</sub> gerando radicais hidroxila); c) em pH 11 (Reação do O<sub>3</sub> em meio alcalino gerando radicais).



Fonte: Autora, 2024.

Pelo ajuste da reta, podemos sugerir que a Fotólise do O<sub>3</sub> gerando os radicais hidroxila, praticamente não exerce função de influência na degradação do Diuron e entende-se que isto ocorre porque o Diuron absorve a radiação UV-C de maneira mais rápida, em comparação ao Ozônio.

Essa verificação pode ser realizada através da Lei de Beer-Lambert anteriormente mencionada e representada na equação 12. Considerando o valor de concentração obtido através da curva de calibração do herbicida (figura 14) como 7,7262 mg/L no comprimento de onda de 248 nm. A equação pode ser rearranjada e o cálculo da absorvidade realizado da seguinte forma:

$$c = \frac{A}{\epsilon b} \quad (19)$$

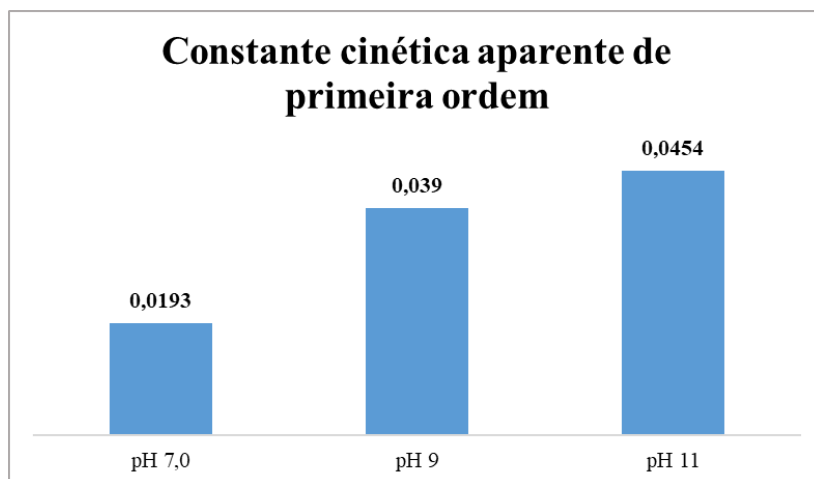
$$\frac{1}{\epsilon b} = 7,7262 \frac{mg}{L} = \epsilon b = \frac{1L}{7,7262 mg} \quad (20)$$

$$\epsilon|_d^{248 nm} = 0,1294 \frac{L}{mg \cdot cm} \cdot 1000 \frac{mg}{g} \cdot 233,1 \frac{g}{mol} = 30170,07 \frac{L}{mol \cdot cm} \quad (21)$$

Nota-se, uma diferença significativa nos valores de absorvidade entre o Diuron e o Ozônio, comprovando que diante das condições dos ensaios utilizados neste trabalho, o Diuron absorve e interage diretamente com a luz UV-C primeiro, logo, a Fotólise do herbicida inicia antes da Fotólise do Ozônio, corroborando com o relatado por Reungoat *et al.* (2010).

Quando realizada a comparação das constantes cinéticas aparentes para a menor concentração inicial de 3 mg/L do Diuron sob as diferentes condições de pH estudadas. Observa-se que com o aumento do valor de pH do sistema, a constante cinética também aumenta e conseqüentemente reflete em uma maior eficiência na degradação do contaminante, o valor máximo de 0,0454 min<sup>-1</sup> em pH 11 destaca a velocidade e alta refere-se à taxa de degradação inicial do Diuron, ou seja, à rapidez com que o herbicida começa a ser degradado logo que o processo é iniciado. Contudo, a porcentagem de degradação total não é tão alta, já que parte dos radicais passa a reagir com outros compostos formados.

Figura 29. Comparativo da constante cinética aparente de 1<sup>a</sup> ordem para o herbicida.



Fonte: Autora, 2024.

Para garantir uma análise abrangente, avaliou-se quantitativamente como as reações da que compõem a rota de degradação afetam a cinética global. Realizou-se uma análise das constantes cinéticas obtidas para cada etapa reacional evidenciando suas respectivas contribuições no sistema, conforme mostra a tabela 4.

Tabela 4. Análise da contribuição das reações no processo global de fotodegradação de Diuron.

pH	Diuron (mg/mL)	$k_2$ (fotólise e Diuron) calculado	$k_3$ (fotólise e do $O_3$ gerando radicais)	$k_4$ (Reação do $O_3$ com NaOH)	$k_{global}$ exp. ( $k_2+k_3+k_4$ )	Degradação	pH final
7	3	0,0213	-0,002	0	0,0193	41%	4,69
	7	0,0497	0,0006	0	0,0503	76%	4,06
	5	0,0355	0,0158	0	0,0513	74%	4,58
11	3	0,0213	<b>0,0011</b>	0,023	0,0454	71%	9,06
	7	0,0497	<b>0,0011</b>	0,0081	0,0427	69%	10,35
	5	0,0355	<b>0,0011</b>	0,0047	0,0413	67%	11,6
9	2,17	0,015407	<b>0,0011</b>	0,022493	0,039	67%	7,31
	7,83	0,055593	<b>0,0011</b>	0,017993	0,0387	65%	6,37
	5,0	0,03479	<b>0,0011</b>	0,05131	0,0872	96%	4,37

Fonte: Autora, 2024.

Foi fixado o valor médio obtido nos experimentos sem a reação do Ozônio com Hidróxido de sódio ( $O_3/NaOH$ ) em  $0,0011 \text{ min}^{-1}$ , permitindo obter a constante de Fotólise e avaliar a sua contribuição no processo.

Nota-se que no valor de pH 7 são gerados muitos subprodutos ácidos, e mesmo que a degradação em pH 7 não dependa tanto dos radicais que aceleram o processo em meios mais alcalinos, a fotólise do herbicida (quebra pela luz UV) ainda consegue transformar o Diuron em moléculas menores e ácidas, o que reduz o pH final da reação.

Já no pH 9, observa-se o favorecimento do meio alcalino, pois mesmo que a redução do pH na reação de pH 7 mostre que a reação está funcionando, o ambiente alcalino na reação de pH 9 é um potencializador da degradação e a reação mais eficaz consegue atingir o valor de 96% de degradação sem a interferência do ozônio residual. Neste caso, além dos radicais extremamente reativos agindo como agente oxidante, os

íons hidroxila restantes são consumidos ao longo da reação e provocam uma acidificação do meio, como indica o pH final da reação também inferior ao inicial.

A tabela 5 a seguir apresenta um resumo das constantes cinéticas e suas respectivas contribuições evidenciando a predominância da reação do O<sub>3</sub> em meio alcalino gerando radicais.

Tabela 5. Resumo das constantes cinéticas e suas contribuições no processo global.

<b>Reação</b>	<b>Constante Cinética (1/min)</b>	<b>Contribuição (%)</b>
Reação 2: Fotólise do Diuron	0,0142	37,6%
Reação 3: Fotólise do Ozônio gerando radicais	0,0011	2,3%
Reação 4: Reação do O <sub>3</sub> com NaOH gerando radicais	0,022501	59,5%
Constante global	0,037801	100%

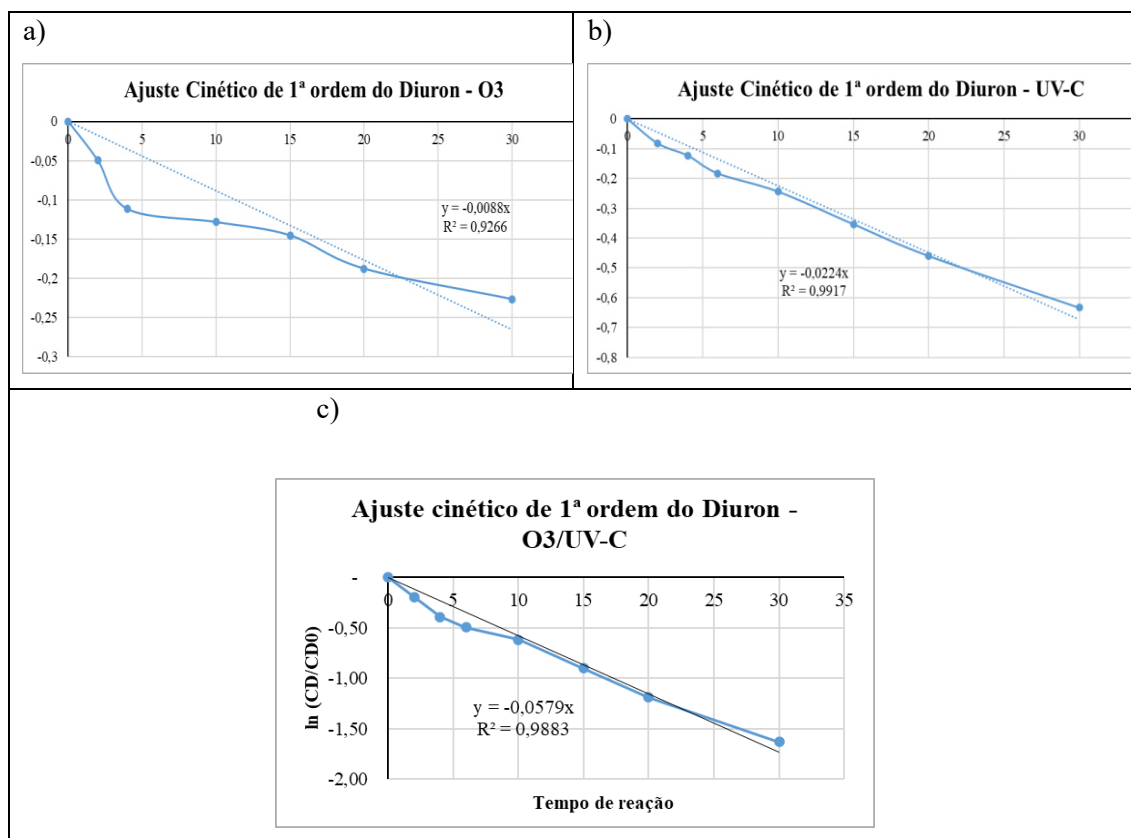
Fonte: Autora, 2024.

Esses resultados confirmam o equilíbrio entre os mecanismos e a combinação do O<sub>3</sub>/UV-C, justificando a escolha deste sistema. Em resumo, a fotólise do ozônio gerando radicais hidroxila contribui com uma fração menor (2,3%) no entanto, os radicais gerados ainda desempenham um papel importante, pois podem oxidar os clorofenóis e amidas gerados pela degradação, minimizando a formação de compostos potencialmente tóxicos.

Além de avaliar a contribuição de cada reação na degradação do Diuron, torna-se fundamental identificar também a contribuição de cada mecanismo de degradação no sistema de tratamento desse herbicida, para isso conduziu-se ensaios dos processos com O<sub>3</sub> e UV-C isolados, a fim de verificar se a combinação do sistema O<sub>3</sub>/UV-C proposta neste trabalho promove a degradação de forma eficiente, as curvas são demonstradas na figura 31.

Para o sistema O<sub>3</sub>/UV-C, a constante de velocidade é - 0,0579 min<sup>-1</sup>, a elevada constante de velocidade e o alto R<sup>2</sup> indicam que o processo combinado é altamente eficaz e previsível na degradação do Diuron.

Figura 30. Perfil cinético de 1ª ordem do Diuron via a) O<sub>3</sub>; b) UV-C; c) O<sub>3</sub>/UVC



Fonte: Autora, 2024.

Comparativamente observando o sistema que utiliza apenas O<sub>3</sub> tem uma constante de velocidade significativamente menor, -0,0088 min<sup>-1</sup>, sugerindo que, embora o processo siga uma cinética de primeira ordem, ele é menos eficiente na degradação do Diuron em comparação com o sistema combinado, já o sistema com UV-C apresenta uma constante de velocidade intermediária de -0,0224 min<sup>-1</sup> e um R<sup>2</sup> comparável de 0,9917, com um bom ajuste dos dados ao modelo de primeira ordem, porém com uma eficácia de degradação intermediária.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos dados experimentais e discussões realizadas ao longo do estudo, pode-se concluir que os Processos Oxidativos Avançados (POAs), especificamente a ozonização e a combinação de ozônio com luz UV-C, mostraram-se métodos eficientes na degradação do herbicida em um meio aquoso com pH alcalinos. Isso reforça o conceito de que a eficácia dos POAs pode variar significativamente com o tipo de contaminante e as condições específicas do tratamento, incluindo pH e presença de radiação UV.

Os resultados indicam que, para o Diuron, a combinação de O<sub>3</sub>/UV-C no pH 9 foi mais eficaz, chegando a alcançar 96% de taxas de degradação para uma concentração inicial de 5 mg/L do herbicida. Os mecanismos de reação diferenciados do herbicida com o ozônio, influenciado pelo estado de ionização e pelas propriedades químicas inerentes ao composto, desempenham um papel crucial nas taxas observadas de degradação. Nos pHs mais alcalinos 9 e 11 o Diuron, encontra-se em sua forma dissociada interagindo de maneira mais rápida, justificando a superioridade do sistema O<sub>3</sub>/UV-C para sua degradação.

A investigação cinética confirmou valores crescentes das constantes seguindo uma cinética de primeira ordem e embora tanto o ozônio quanto a radiação UV-C, isolados tenham demonstrado capacidade de degradar o Diuron, o sistema combinado O<sub>3</sub>/UV-C apresentou uma eficiência muito superior.

Como a variação do pH teve um papel determinante, controlá-lo no sistema é uma estratégia importante para otimizar a degradação e minimizar a formação de subprodutos prejudiciais, destaca-se que essas observações são fundamentais para a compreensão detalhada dos processos de degradação e para o design otimizado de sistemas de tratamento de água.

Neste trabalho, foi observado que os compostos formados podem ser mais reativos e, eventualmente, podem passar por reações adicionais que os tornem menos nocivos ou mais facilmente removíveis, uma vez que, a acidificação do meio ao final dos experimentos nos sugere, uma transformação progressiva dos poluentes em formas menos prejudiciais. Além das altas constantes cinéticas observadas, indicando que as reações

ocorrem rapidamente e a presença de compostos intermediários mais reativos, são consumidos rapidamente pelos radicais gerados durante o processo.

O processo de tratamento visa não apenas quebrar a molécula de Diuron, mas também minimizar a sua toxicidade ao longo do tempo, com a expectativa de que compostos mais simples possam ser mais facilmente removidos por métodos convencionais e, portanto, o tratamento com Ozônio e UV-C não apenas degrada o Diuron, mas também reduz a toxicidade geral, o que nem sempre acontece na primeira etapa da degradação (Kumar & Bhattacharya, 2019).

## REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; RODRIQUES, H. O. S. Ocorrência do herbicida diuron no sedimento de rios da sub-bacia do rio Botafogo, litoral norte de Pernambuco. *Revista de Biotecnologia & Ciência*, v. 11, n. 1, p. 12–21, 2022.

ALMEIDA, Edna; et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, 2004.

DE AMARANTE JUNIOR, OZELITO POSSIDÔNIO;BRITO, NATILENEMES-QUITA; RIBEIRO, MARIA LÚCIA. Desenvolvimento de método simples para a determinação de resíduos de diuron por cromatografia a líquido em amostras de laranja. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, [S. l.], v. 15, 2005. DOI: 10.5380/pes.v15i0.4503. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/4503>. Acesso em: 31 out. 2024.

ANDRE, P. **Procesos de Depuración de los Efluentes Líquidos de Actividades Petrolíferas**. [s.l: s.n.].

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. Ozo-nation and advanced oxidation processes (AOPs) in water treatment. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51-59, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586102002353>. Acesso em: 16 out. 2024.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia D27 – 2,4 – D**. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>. Acesso em: 16 abr. 2024.

ARIAS,E.Sisterchromatidexchangeinductionbytheherbicide2,4-dichlorophenoxyaceticacid in chick embryos. *Ecotoxicologia e Ambiental Segurança*, Itália, 2002.

ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Photocatalytic Ozonation of Ima-zapyr in Aqueous Solution Using UV-C Radiation: Degradation Kinetics, Mechanism and Toxicity Assessment. *Processes*, v. 8, n. 11, p. 1446, 2020.

BACCAN, N.; DE ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 2. ed. rev. e ampl. (6a Reimpressão, 1999), São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1985. pp. 78 - 84 e 196 - 203.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. New York: W.H. Freeman and Company, 2012.

BELTRÁN, F.J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. Lewis Publishers, 2004, 356 p.

BELTRÁN, F. J. Fundamentals of Ozone Reaction Engineering. In: **Ozonation in Water and Wastewater Treatment**. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2018.

BELTRÁN, F.J.; ENCINAR, J.M.; ALONSO, M.A. Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in Water. 2. Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 32-40, 1998.

BHOI, Y.P.; BEHERA, C.; MAJHI, D.; EQUENUDDIN, S.; MISHRA, B.G.

Visible light-assisted photocatalytic mineralization of diuron pesticide using novel type II CuS/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions with a hierarchical microspherical structure. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 1, p. 281-292, 2018. DOI: 10.1039/C7NJ03390G.

BOLTON, J. R. **UV Disinfection: An Overview of its Application and Cost Effectiveness for Water and Wastewater Treatment.** A technical symposium, Costa Mesa, CA, 2000.

BRINK, D.; LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. Introduction. In: **Ozone in Water Treatment. Application and Engineering.** [s.l.: s.n.], p. 1–10.

BUMROONGSAKULSAWAT, P.; KHONGTHON, W.; PAVARAJARN, V. De-gradation of diuron in water by electrochemical advanced oxidation in a microreactor: effects of anion contamination on degradation and toxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 2, p. 103824, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103824>. Acesso em: 28 out. 2024.

CHYS, M.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S. W. H. Advanced oxidation processes: Applications and process control. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, n. 5, p. 28799-28807, 2020.

DAMIN, Virginia. **Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida 14Cdiuron em dois latossolos tratados com lodo de esgoto.** 2005. 71 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz, “Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-18072005-153931/publico/VirginiaDamin.pdf>. Acesso em: 24 out. 2024.

DANIEL, L.A. **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável.** Projeto Prosab, Rio de Janeiro: Rima/ABES, 2001.

DE TECNOLOGIA, Centro; DE MESTRADO, Dissertação; LUÍS, André; et al. **Síntese da ferrita de cobre e sua aplicação na degradação fotoquímica do 2,4D.** [s.l.: s.n., s.d.]. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/32971/1/SinteseFerritaCobre\\_Silva\\_2021.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/32971/1/SinteseFerritaCobre_Silva_2021.pdf).

FARTO, C. D.; ATHAYDE JÚNIOR, G. B.; SENA, R. F.; ROSENHAIM, R.

Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, v. 18, e6, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rega.v18e6>.

FENT, K.; et al. Ecotoxicology of pharmaceuticals. *Annual Review of Environment and Resources*, v. 44, p. 117-139, 2019.

FRISCH, M. J.; GUTZ, I. G. R.; ZUFALL, R. M.; SILVA, J. C.; et al. Oxidation of Metazachlor Herbicide by Ozone in the Gas and Aqueous Phases: Mechanistic, Kinetics, and Ecotoxicity Studies. *Science of the Total Environment*, v. 625, p. 741-749, 2018.

FURTADO, M. **Desinfecção - Alternativas ao cloro melhoram qualidade da água, com segurança**. 2011. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/desinfeccao-alternativas-ao-cloro-melhoram-qualidade-da-agua-com-seguranca/>. Acesso em: 08 abr. 2024.

GILLILAND, E. R.; SHERWOOD, T. K. Diffusion of vapors into air streams. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, v. 26, n. 5, p. 516-523, maio 1934.

GORDON, G. The chemistry and reactions of ozone in our environment. *Progress in Nuclear Energy*, v. 29, p. 89-96, 1995.

GROTH, W.; PHYS, Z. *Chemosphere*, v. 37, p. 307, 1937.

GUERRA, J. F. **Remoção do herbicida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-d) no tratamento convencional de água e associado à adsorção em carvão ativado em pó (CAP) em escala piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

GUNNARSSON, L.; SNAPE, J.R.; VERBRUGGEN, B.; OWEN, S.F.; KRISTIANSSON, E.; MARGIOTTA-CASALUCI, L.; ... TYLER, C.R. Pharmaceuticals in the Environment: A Growing Threat to Our Tap Water and Wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 374, n. 1778, 20180412, 2019.

HILL, A. G.; RICE, R. G. Handbook of Ozone Technology and Applications. In: RICE, R. G.; NETZER, A. (Eds.). *Ann Arbor Science*, Michigan, v. 1, p. 1, 1982.

HUNT, T. J. *J. Am. Sci.*, v. 6, p. 171, 1848.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Governo Federal - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em: [https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao\\_boletins\\_anuais](https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao_boletins_anuais). Acesso em: 16 mar. 2024.

IKEHATA, K.; LI, Y. Ozone-Based Processes. In: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water**. [s.l: s.n.], p. 115–134.

INCA. **Ambiente, trabalho e câncer: aspectos epidemiológicos, toxicológicos e regulatórios** / Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. [s.l: s.n.].

JOHNSON, A.C.; SUMPTER, J.P.; SMYTH, S.A. Assessing the concentrations and risks of toxicity to freshwater organisms for over 200 pharmaceuticals and personal care products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 39, n. 4, p. 831-842, 2020.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. *Journal of Food Science*, v. 66, n. 9, p. 12421252, 2001.

KIDD, K.A.; BLANCHFIELD, P.J.; MILLS, K.H.; PALACE, V.P.; EVANS, R.E.; LAZORCHAK, J.M.; FLICK, R.W. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 115, n. 23, p. E5285-E5294, 2018.

KIM, J.G. **Ozone as an antimicrobial agent in minimally processed foods**. Columbus, OH: The Ohio State University, 1999. Ph.D. Thesis.

KUMAR, S.; BHATTACHARYA, B. Advanced Oxidation Processes: A Review of Techniques, Mechanism, and Influence of Process Parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 5, p. 5116-5132, 2019.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. *Química Nova*, p. 425-428, mar. 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

LANGAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D.R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. Lewis Publishers, 2019.

LEE, C. et al. **Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications**. IWA Publishing, 2022.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

LIN, A. Y. C.; LIN, Y. C.; LEE, W. N. Prevalence and sunlight photolysis of controlled and chemotherapeutic drugs in aqueous environments. *Environmental Pollution*, v. 187, p. 170–181, 2014.

LOEB, B. L. et al. Worldwide Ozone Capacity for Treatment of Drinking Water and Wastewater: A Review. *Ozone: Science Engineering*, v. 34, p. 64–77, 2012.

LOEB, B. L. Ozone: Science Engineering: Thirty-Three Years and Growing. *Ozone: Science and Engineering*, v. 4, p. 329–342, 2011.

MARSON, E. O. et al. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. *Science of the Total Environment*, v. 836, n. April, 2022.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 11 jul. 2017.

PAREJA, L.; PALLADINO, C. Diuron. *Reference Module in Biomedical Sciences*, p. 1–6, 2023.

PUSPITA, P.; RODDICK, F.; PORTER, N. Efficiency of sequential ozone and UV-based treatments for the treatment of secondary effluent. *Chemical Engineering Journal*, v. 268, p. 337–347, 2015.

QUIÑONES, D. et al. Boron doped TiO catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 178, p. 74–81, 2015.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, v. 285, p. 325–335, 2015.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B. I.; MACOVA, M.; KELLER, J. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research*, v. 44, n. 1, p. 363-373, 2010.

RODRIGUES, A. et al. Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment. *HdbEnvChem*, v. 5, 2008.

RODRIGUES, A. M., et al. Advanced Oxidation Processes for Diuron Degradation in Aqueous Medium: A Review. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 23, n. 2, p. 152-167, 2020.

RODRIGUES, M., et al. Efficacy of Ozonation and UV Photolysis in Contaminant Degradation. *Water Research*, v. 204, p. 117915, 2022.

ROSENFELD, C.S. Gut Dysbiosis in Animals Due to Environmental Chemical Exposures. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, v. 7, p. 396, 2017. DOI: 10.3389/fcimb.2017.00396.

SANCHÍS, J.; KANTIANI, L.; LLORCA, M.; RUBIO, F.; GINEBREDÁ, An. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of the Total Environment*, v. 440, p. 82-94, 2012.

SANTOS, A. R.; et al. Occurrence and behavior of diuron, hexazinone, tebuthiuron, and atrazine herbicides in surface waters of Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 192, n. 4, p. 246, 2020.

SHERWOOD, T.; PIGFORD, R. Transfer of Material between Phases. In: . **Absorption and Extraction**. New York: McGraw-Hill, 1975, p. 51-114.

SILVA, L. M.; et al. Photocatalytic degradation of diuron in natural and synthetic waters using graphene oxide-TiO nanocomposites. *Journal of Environmental Management*, v. 286, p. 112195, 2021.

SOTELO, J.L.; BELTRÁN, F.J.; BENITEZ, F.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Research*, v. 23, n. 10, p. 12391245, 1989.

SOUZA, T. P.; et al. Avaliação de Risco Ambiental de Herbicidas: Uma Revisão Sistemática. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 6, p. 9472-9489, 2019.

STOCKINGER, H.; KUT, O. M.; HEINZLE, E. Ozonation of Wastewater Containing N-methylmorpholine-N-oxide. *Water Research*, v. 30, n. 8, p. 1745-1748, 1996.

TEIXEIRA, Cláudia P. A. B.; JARDIM, Wilson F. **Caderno Temático Volume 3 – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Campinas – SP, agosto 2004.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). **Ozone Generators that are Sold as Air Cleaners: An Assessment of Effectiveness and Health Consequences**. Washington, DC: EPA, 2016.

VOLMAN, D. H. **Advances in Photochemistry**. Interscience Publishers, New York, v. 1, p. 43, 1963.

VON GUNTEN, U. Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation. *Water Research*, v. 117, p. 227-242, 2018.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, v. 37, n. 7, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum**. Geneva, 2017.

ZARZYCKI, R.; CHACUK, A. Simultaneous mass transfer with chemical reaction. In: **Absorption, Fundamentals and Applications**. Oxford, New York: Pergamon Press, 1993, p. 205-307.

ZHU, X. D.; WANG, Y. J.; LIU, C.; QIN, W. X.; ZHOU, D. M. **Kinetics, inter-mediate and acute toxicity of arsenic acid photolysis**. *Chemosphere*, v. 107, p. 274–281, 2014.